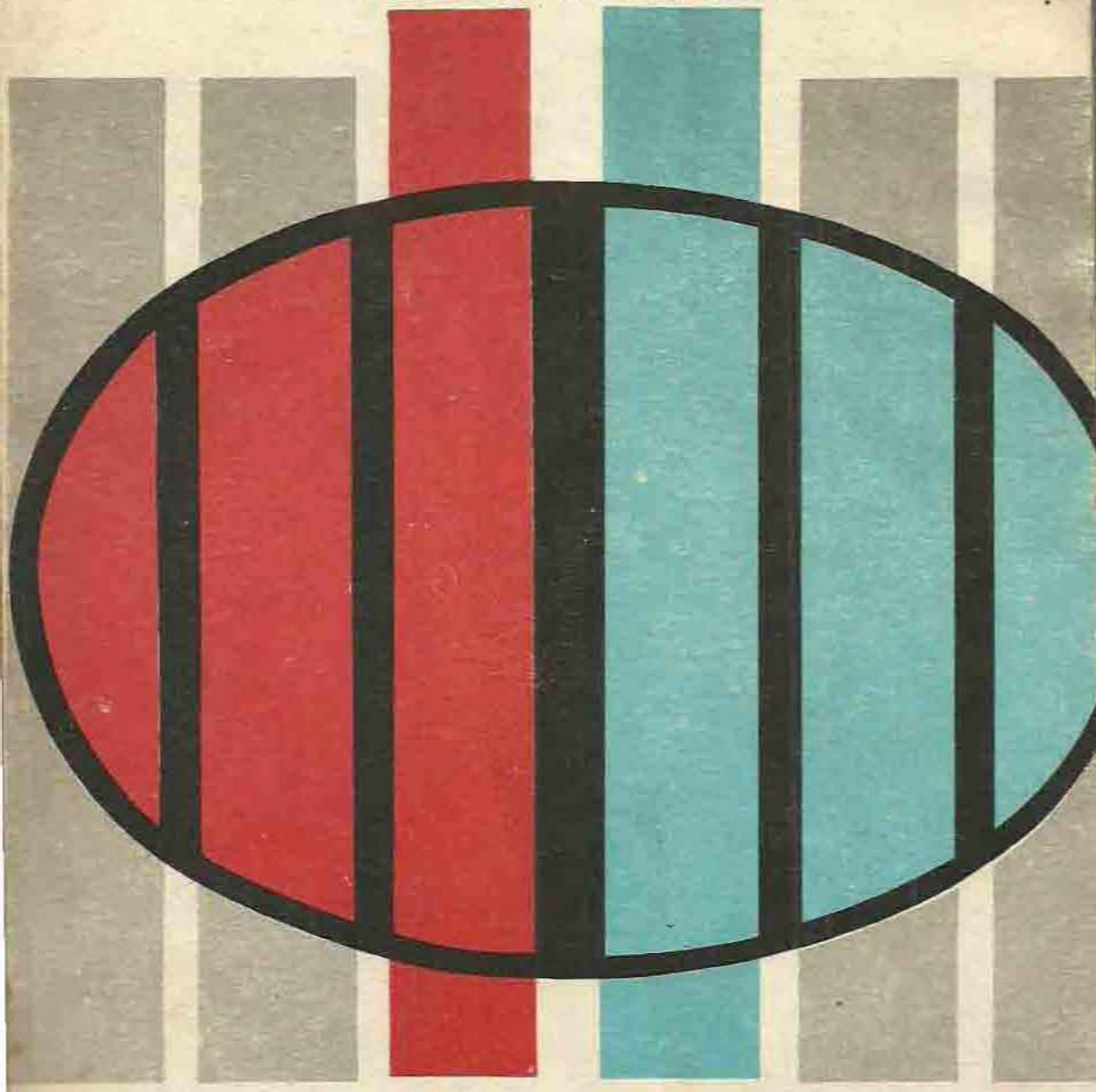
OCTAVIAN TOMUȚA

ACUMULATOARE ELECTRICE



EDITURA TEHNICĂ

Ing. OCTAVIAN TOMUȚA

ACUMULATOARE ELECTRICE

Editura Tehnică
București—1988

CUPRINS

Introducere 7

1. Acumulatorul electric. Considerații generale 9
1.1. Noțiuni de bază 13
1.2. Cupluri electrochimice 30
1.3. Acumulatoare acide 34
1.3.1. Reacția de bază. Transformări energetice 35
1.3.2. Parametri specifici 39
1.3.3. Domenii de utilizare și construcții specifice 55
1.4. Acumulatoare alcaline 91
1.4.1. Acumulatoare Ni-Cd 92
1.4.1.1. Reacția de bază. Transformări energetice 92
1.4.1.2. Parametri specifici 93
1.4.1.3. Domenii de utilizare și construcții specifice 105
1.4.2. Acumulatoare Ni-Fe 131
1.4.2.1. Reacția de bază. Transformări energetice 132
1.4.2.2. Parametri specifici 134
1.4.2.3. Domenii de utilizare și tipuri constructive 139
1.4.3. Acumulatoare Ag-Zn 147
1.4.3.1. Reacția de bază. Transformări energetice 148
1.4.3.2. Parametri specifici 150
1.4.3.3. Domenii de utilizare și construcții specifice 156
1.4.4. Acumulatoare Ag-Cd 163
1.4.4.1. Reacțiile de bază. Transformări energetice 164
1.4.4.2. Parametri specifici 165
1.4.4.3. Domenii d utilizare și tipuri constructive 169
1.4.5. Alte acumulatoare alcaline 171
1.4.5.1. Acumulatorul Ni-Zn 171
1.4.5.2. Sistemul Zn-aer 174
1.4.5.3. Sistemul Al-aer 178
1.4.5.4. Sistemul Fe-aer 179
1.4.5.5. Sistemul MnO_2-Zn cu electrolit alcalin 180
1.4.5.6. Sistemul Hg-Zn 180
1.4.5.7. Sistemul Hg-Cd 182
1.4.5.8. Alte sisteme alcaline 182

2. Membrane separatoare 184

2.1. Membrane separatoare pentru acumulatoarele acide cu plumb 186
2.1.1. Membrane microporoase, sinterizate 186
2.1.2. Alte tipuri de membrane microporoase 191
2.2. Membrane separatoare pentru acumulatoare alcaline 194
2.2.1. Separator din nețesut (împâslitură) adsorbant 194
2.2.2. Separatori de tipul film sau folie microporoasă 195
2.2.3. Separatori de tipul membrană semipermeabilă 196
2.2.4. Separatori anorganici 197
2.2.5. Separator barieră multistrat 199
2.3. Proprietățile separatorilor și metode de testare 199

3. Tehnologii actuale și de perspectivă 209

3.1. Acumulatoare acide cu plumb 209
3.1.1. Prepararea oxizilor 209
3.1.2. Prepararea masei active 211
3.1.3. Plumbul și aliajele lui 213
3.1.4. Confecționarea grătarelor 216
3.1.5. Tehnologii de realizare a plăcilor electrod 221
3.1.6. Formarea plăcilor electrod 224
3.1.7. Spălare-uscare plăci 226
3.1.8. Asamblarea acumulatoarelor 228
3.2. Acumulatoare alcaline 231
3.2.1. Acumulatoare alcaline Ni-Fe 231
3.2.2. Acumulatoare alcaline Ni-Cd cu plăci sinterizate 235
3.2.3. Acumulatoare alcaline Ag-Zn 244
3.2.4. Alte elemente alcaline 248
3.2.5. Tehnologii specifice pentru construcții etanșe 249
3.2.5.1. Acumulatoare Ni-Cd 249
3.2.5.2. Acumulatoare cu electrozi de zinc 252

4. Comparație între diferitele acumulatoare electrice 253

5. Alegerea, exploatarea și întreținerea acumulatoarelor electrice 262

5.1. Alegerea acumulatoarelor 262
5.1.1. Acumulatoare pentru demaraj 262
5.1.2. Acumulatoare pentru tracțiune 266
5.1.3. Acumulatoare pentru utilizări staționare 267
5.1.4. Acumulatoare etanșe 268
5.2. Exploatarea acumulatoarelor electrice 271
5.2.1. Echipament necesar 272
5.2.2. Încărcări de punere în funcțiune 284
5.2.3. Încărcări-descărcări funcționale 288
5.2.3.1. Metode de încărcare 288
5.2.3.2. Procedee de încărcare 291
5.2.3.3. Descărcarea acumulatoarelor 296
5.3. Întreținerea acumulatoarelor electrice 299
5.3.1. Aparatură, materiale, echipamente de protecție 299
5.3.2. Operații de întreținere 303
5.4. Funcționarea anormală, indicii, cauze și remedii 319

6. Repararea acumulatoarelor electrice 325

6.1. Organizarea reparațiilor pentru acumulatoarele acide cu plumb 325
6.1.1. Atelierul de reparații 326
6.1.2. Defecte comune acumulatoarelor acide 336
6.1.3. Metode și operații de reparare 342
6.1.3.1. Repararea acumulatoarelor de demaraj auto 342
6.1.3.2. Repararea acumulatoarelor de tracțiune 348
6.1.3.3. Repararea acumulatoarelor staționare 350
6.2. Organizarea reparațiilor acumulatoarelor alcaline 351
6.3. Finisarea. Înregistrarea reparațiilor 352

7. Domenii noi de utilizare și acumulatoare de perspectivă 354

7.1. Electromobilul 354
7.1.1. Electromobilul alimentat de surse electrice convenționale 354
7.1.2. Electromobilul cu acționare hibridă 357
7.1.3. Electromobilul cu surse electrochimice neconvenționale 360

7.2. Nivelarea vîrfurilor de sarcină la centralele electrice prin surse de stocare a energiei electrice 369
7.2.1. Justificarea surselor de stocare 369
7.2.2. Tipuri de acumulatoare pentru nivelarea vîrfurilor de sarcină 370
7.3. Acumulatoare pentru stocajul energiei fotovoltaice și eoliene 376
7.3.1. Acumulatoare de capacitate redusă 377
7.3.2. Acumulaotare de capacitate medie 382
7.3.3. Acumulatoare de capacități mari (centrale electrice) 384

8. Acumulatorul electric și protecția mediului înconjurător 387

8.1. Poluări specifice acumulatorului electric 387
8.2. Proveniența noxelor 388
8.3. Limite de nocivitate în perimetrul întreprinderilor 389
8.4. Poluarea zonelor adiacente 393
8.5. Recuperarea acumulatoarelor uzate, surse de poluare 394
8.6. Măsuri de protecție în exploatarea acumulatoarelor 395

9. Acumulatorul electric și cercetarea științifică 396

9.1. Cercetarea confruntată cu acumulatoarele convenționale 396
9.2. Acumulatoare pentru noi domenii de utilizare 398
9.3. Acumulatoare cu polimeri conductivi 398
9.4. Alte probleme de cercetare 399

Anexă 401

Bibliografie 404

INTRODUCERE

Energia, și în special energia electrică, reprezintă în zilele noastre vectorul cel mai semnificativ al progresului în toate domeniile de activitate. Dacă sursele chimice de curent și respectiv acumulatoarele electrice nu au o pondere mare în totalul consumului de energie, ele participă însă efectiv la punerea în valoare a celor mai noi realizări ale tehnicii moderne. Domeniul lor de utilizare s-a extins extrem de mult și au devenit indispensabile omului contemporan, începînd cu jucăriile mecanice din copilărie pînă la protezele auditive și stimulatoarele cardiace ale senectuții. Transportul terestru, naval sau aerian, pînă la cele mai sofisticate rachete cosmice, este dependent de aceste surse de energie, cu autonomie totală sau parțială; telecomunicațiile, cu sau fără fir, circuitele de comandă din automatizări, aparatura portabilă (instrumente de măsură, radioreceptoare, casetofoane, minitelevizoare, calculatoare, lanterne ș.a.) solicită surse chimice de curent din ce în ce mai fiabile și la costuri tot mai reduse.

Sursele primare clasice care, istoric privite, sînt cele mai vechi, au fost supuse unui proces de întinerire și diversificare, ca să poată face față miniaturizărilor impuse de electronică, au apărut și surse cu alte cupluri de electrozi, în construcție perfect etanșă, cu parametri funcționali superiori și cu energie specifică ridicată. Siguranța funcțională și posibilitățile de miniaturizare fiind mai mari la aceste surse se asigură o utilizare proprie pentru consumatorii cei mai exigenți. Din punct de vedere economic sursele primare nu reprezintă însă o soluție optimă. Faptul că materii prime, în cele mai multe cazuri energointensive, se utilizează într-un singur ciclu funcțional, reduce mult din eficiența globală, mărește costurile specifice și limitează domeniile de utilizare.

Sursele chimice secundare, acumulatoarele electrice, au devenit obiectul unor laborioase cercetări, urmărindu-se, alături de miniaturizarea și etanșarea acestora, creșterea numărului de cicluri funcționale. Costurile specifice sînt cu atît mai reduse cu cît numărul de cicluri funcționale este mai ridicat. Miniaturizarea acumulatoarelor electrice, realizarea lor în construcție etanșă și diversificarea lor, în raport cu exigențele tehnicii, au constituit direcții noi de cercetare. S-au înregistrat realizări remarcabile pe linia acumulatoarelor devenite clasice: acumulatorul acid cu electrozi de plumb și acumulatorul alcalin în cuplurile Ni — Cd, Ni — Fe și Ag — Zn. S-au perfectat însă și alte cupluri, pentru noi surse, a căror utilizare curentă și generalizare este strîns legată de rezervele de materii prime de bază și accesibilitatea acestora.

În prezent și în viitorul apropiat (următoarele două decenii) acumulatorul acid cu electrozi de plumb deține primatul în fabricația mondială atît din punct de vedere al volumului fabricației (peste 90%), al costurilor specifice, al rezervei de materii prime și posibilității de reciclare a acestora, al extensiei domeniului de utilizare cît și al duratei de funcționare, într-o largă gamă de solicitări. Miniaturizarea și realizarea unor construcții etanșe a deschis acumulatoarelor acide cu plumb domenii accesibile pînă acum numai acumulatoarelor alcaline.

Acumulatoarele alcaline, deși au costuri de fabricație mai ridicate și au la bază materii prime și materiale deficitare, cu regim dirijat, acoperă domenii de utilizare în care pînă în prezent nu au rival: în aviație unde se impun puteri specifice ridicate; în tracțiunea electrică pentru medii explozive; în circuite de comandă și automatizări în care se exclude atmosfera corozivă creată de acumulatorul acid; în aparatura portabilă destinată mediilor cu pericol de explozie și în toate cazurile în care se impun fiabilități ridicate, pe care acumulatorul acid nu le poate satisface încă.

Criza petrolului și perspectivele agravante, legate de epuizarea rezervelor, au reactualizat problema electromobilului. Nici unul din acumulatoarele de fabricație curentă nu-i poate asigura, în prezent, o autonomie funcțională satisfăcătoare. Soluții noi, altele decît cele de tradiție, denumite generic „acumulatoare neconvenționale", cu energii specifice suficient de mari ca să asigure o autonomie funcțională acceptabilă și o durată de reîncărcare redusă, fac obiectul unor cercetări laborioase în institutele de specific din țările cu tehnică avansată.

Promițătoare sînt sistemele metal-aer (Zn-aer; Al-aer; Fe-aer; Ni-aer ș.a.), sodiu-sulf cu electrolit ceramic; zinc-clor; litiu-sulfuri metalice, cosiderate ca soluții intermediare între acumulatoarele clasice și acumulatoarele de perspectivă mai îndepărtate cu electrozi pe bază de polimeri conductivi. Aceste acumulatoare cu electrozi din materiale plastice electroconductoare (poliacetilenă, polifenilenă ș.a.) pot constitui o soluție revoluționară care, alături de autonomia funcțională să rezolve și durata de viață (număr mare de cicluri funcționale) și problema încărcării rapide, să ofere soluții miniaturizate etanșe și o tehnologie nepoluantă. Ele pot deschide o nouă epocă în istoria acumulatorului electric.

Ediția de față încearcă să constituie un îndrumar pentru alegerea, punerea în funcțiune și exploatarea acumulatorului electric, atît în funcționare autonomă cît și în conexiune tampon, cînd, montat în paralel cu rețeaua, el intervine pentru acoperirea solicitărilor de vîrf sau constituie o soluție de siguranță, în cazul întreruperilor de curent pentru consumatori ce nu suportă întreruperi (sisteme de calcul și prelucrare a datelor cu memorii depozit; alimentarea sistemelor de răcire din centralele atomoelectrice; centrale telefonice, centrale electrice și stații de transformare, iluminat de siguranță din sălile de operație ș.a).

1.
ACUMULATORUL ELECTRIC. CONSIDERAŢII GENERALE

Scurt istoric

Conversia electrochimică, pentru epoca noastră, este un fenomen pus în evidență la începutul veacului al XIX-lea. Se pare însă că civilizațiile dispărute (chineză, egipteană, babiloneană) nu au fost străine de acest fenomen.

În secolul al III-lea î.e.n. se semnalează existența unor pile electrice de tip cilindric, cu electrozi Cu-Fe, având ca electrolit apa de mare. Se crede că ele serveau pentru electrodepuneri, respectiv pentru aurirea giuvaerurilor.

Cu totul întîmplător, la 1790, Luigi Galvani semnalează electrizarea mușchilor de broască, unul din electrozi fiind zincul de pe masa de lucru, iar celălalt bisturiul. În 1796 A. Volta continuă experimentele lui Galvani și realizează o pilă, care-i poartă numele, în care cuprul sau argintul constitue electrodul pozitiv, iar zincul electrodul negativ. Electrolitul în această celulă, lipsită de elemente de separare între electrozi, era o sare dizolvată în apă. Aceasta și alte variante similare cu care se puteau construi baterii staționare, nu s-au impus din cauza curenților mici (sub 0,01 A) și din cauza efectului de polarizare a electrozilor. În 1810 H. Davy realizează o variantă a pilei Cu-Zn care n-a avut mai mult succes.

Se consemnează realizarea unui element aur-argint cu un strat depolarizant de bioxid de mangan care nu se poate impune în special din motive economice, (1812).

În 1836 J.F. Daniel concepe un element bielectrolitic format dintr-un electrod de cupru plasat într-un pahar ceramic, poros, cu soluție de sulfat de cupru; în jurul acestui pahar, exterior, tot sub formă cilindrică se găsește electrodul negativ de zinc și tot ansamblul este introdus într-un vas cilindric umplut parțial cu acid sulfuric diluat. Elementul, cu o tensiune la borne de 1,1 V, reprezintă o realizare superioară și stă la baza multor variante care îi succed (elementul Bunsen, elementul Poggendorff).

R. Bunsen folosește pentru prima dată un cilindru de cărbune în acid azotic, asociat cu electrodul de zinc în acid sulfuric, iar I. Poggendorff utilizează bicromatul de sodiu sau de potasiu și acidul sulfuric ca electroliți, realizînd elemente cu tensiune la borne de 2V (1841).

Pentru prima dată, în anul 1854 se folosește electrodul de plumb asociat cu o soluție apoasă de acid sulfuric de către medicul german Sinsteden, însă primul acumulator a fost realizat de G. Planté, în anul 1859. Electrozii, constituiți din tablă de plumb, se activau după mai multe cicluri de încărcare-descărcare. Acumulatorul Planté consuma multă energie în procesul de formare, iar capacitatea lui atingea valori relativ reduse. Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, în anul 1881, Camille Faure realizează plăcile electrod care-i poartă numele, constînd dintr-un suport de plumb pe care se adaugă printr-un proces de pastare, masa activă. Se economisește timp, energie electrică și se realizează capacități de electrod mult mai ridicate. Acest procedeu a fost îmbunătățit, mai tîrziu, de Charles Brush.

În 1886 G. Leclanché concepe și realizează pila $Zn/NH_4Cl/MnO_2$ care-i va purta numele și care se impune (în varianta Gassner) prin introducerea anodului cilindric de zinc (1888) și în special prin modificarea lui Schmidt care încorporează electrolitul într-un gel (1889), Astfel ia naștere pila „uscată".

În 1839 Grove concepe prima pilă de combustie $H_2—O_2$, în 1889 Mond și Langer propun o variantă cu electrozi de platină în acid sulfuric diluat. În 1894 W. Ostwald sugerează, vizionar, înlocuirea mașinilor termice cu pile de combustie de tipul $C—O_2$.

Cea dintîi fabricație de acumulatoare se realizează în 1883 de luxemburghezul H. Tudor și constă din acumulatoare cu plăci pozitive de mare suprafață, asociate cu plăci negative pastate (tip Faure). Acest gen de acumulator, în construcție îmbunătățită, se regăsește și în fabricațiile actuale.

În jurul anului 1900, se realizează în S.U.A. placa tubulară care, împreună cu placa pastată, după îmbunătățiri succesive, a ajuns să fie în prezent o variantă de mare pondere în fabricația celor mai moderne acumulatoare destinate tracțiunii și utilizărilor staționare.

Tot la sfîrșitul veacului trecut se publică teoria dublei sulfatări, explicîndu-se mecanismul de încărcare-descărcare pentru acumulatorul acid cu electrozi de plumb, teorie care aparține lui Gladstone și Tribe și care a rămas în picioare pînă în zilele noastre.

Cercetări fructuoase legate de electrozi, membrane separatoare, electrolit și de construcție, mențin acumulatorul plumb acid în fruntea tuturor surselor chimice de curent, lărgindu-i și mai mult aria de aplicație. Variantele cu întreținere redusă sau lipsite total de întreținere, alături de tipurile etanșe cu miniaturizări tot mai pronunțate, constitue o adevărată întinerire a acumulatoarelor cu plumb.

Un nou tip de acumulator „acumulatorul alcalin" își face apariția la răspîntia veacurilor (1899—1901). El aparține cunoscutului T.A. Edison și suedezului W. Jungner. Electrodul pozitiv constă dintr-un suport metalic încărcat cu săruri de Ni; electrolitul este o soluție de hidroxid de potasiu, iar pentru electrodul negativ Edison folosește fierul și Jungner, cadmiul.

Un salt important în fabricația de acumulatoare alcaline îl constituie placa electrod sinterizată. Se pot obține plăci subțiri cu o bună stabilitate funcțională, care au condus, în timpul și după cel de al doilea război mondial, la realizarea unor acumulatoare de mare putere, utilizate în special în aviație.

De la începutul veacului XX cercetarea pentru conversia electrochimică vizează perfecționarea acumulatoarelor acide și alcaline și abordează tot mai

insistent problema pilelor de combustie. În 1910 W. Nernst și Baur realizează pila de combustie cu electrolit topit, iar în 1923 elaborează electrodul difuziv cu element catalitic pe suport de cărbune.

După 1930 pilele de combustie sînt tot mai mult în atenția specialiștilor, urmărindu-se realizarea unor surse eficiente pentru tracțiunea electrică sau unități de mare capacitate pentru acoperirea vîrfurilor de consum, cu randament superior grupurilor electrogene antrenate de motoarele cu ardere internă.

Perspectivele de viitor ale pilelor de combustie nu au eclipsat și nu au diminuat interesul pentru acumulatorul electric. În 1935 se realizează plăcile electrod pe suport plumb-calciu, care conferă acumulatorului acid, prin reducerea substanțială a autodescărcării, o eficiență mult mai ridicată și deschid o direcție pentru acumulatorul fără întreținere și a celui în construcție etanșă.

Miniaturizarea acumulatorului nichel-cadmiu și realizarea unor construcții complet etanșe (1951), cu viață lungă și fiabilitate ridicată, l-au impus tot mai mult în alimentarea aparaturii portabile, revoluționată de electronica modernă.

Tot în această perioadă pentru utilizări speciale, se impune un nou acumulator alcalin, acumulatorul argint-zinc, cu puteri specifice mai mari decît ale acumulatoarelor acide sau alcaline existente în fabricația curentă.

Argintul, ca material activ, a fost folosit în experiențele sale de A. Volta. Între 1850 și 1900 s-au experimentat mai multe soluții de electrod pozitiv cu oxid de argint sau clorură de argint în combinație cu o placă negativă de zinc. Cea mai cunoscută baterie de acest gen, din perioada respectivă, aparține lui Warren de la Rue's și are o tensiune la borne de 15 000 V, folosită la încărcarea condensatoarelor. Această baterie este însă o baterie primară.

După 1900 se încearcă mai multe variante de acumulatoare argint-cadmiu (Habbell-1908), argint-fier (F. Jirsa—1927) o combinație de argint-zinc cu argint-cadmiu (J. Zimmerman—1935), toate însă nereușite din cauza separatorului, căruia nu i se dă atenția cuvenită.

Profesorul francez H. André se preocupă încă din 1920 de sistemul argint-zinc, publică în 1941 o lucrare în care subliniază că durata de viață a unui acumulator de acest gen poate fi substanțial mărită prin utilizarea unei membrane semipermeabile, corespunzătoare, care să poată bloca migrarea argintului coloidal spre electrodul negativ și să împiedice formarea dendritelor de zinc. Acumulatorul său, în formă finală, constă din plăci electrod-pozitiv (realizate prin presarea și sinterizarea unei pulberi fine de argint pe un suport - rețea — din fire de argint) și plăci electrod-negativ realizate prin presarea pe un suport (rețea sau folie de zinc) a unei cantități determinate de oxid de zinc sau pulbere fină de zinc. În jurul electrozilor se înfășoară separatorul format din mai multe straturi de celofan. Electrolitul acestui acumulator este o soluție apoasă de hidroxid de potasiu în concentrație de 30—40%.

În această structură acumulatorul lui H. André se apropie de acumulatoarele Ag-Zn din zilele noastre.

Perfecționarea electrodului de argint (din sistemul argint-zinc), a electrodului de cadmiu (din sistemul nichel-cadmiu) și separatorul multistrat facilitează realizarea unui nou tip de acumulator, în cuplul argint-cadmiu.

Conceput în primul deceniu al veacului nostru, acest acumulator nu s-a impus și sistemul a fost părăsit datorită solubilității electrodului de argint în electrolit și migrării acestuia, sub formă coloidală, spre electrodul negativ. Realizările lui H. André, în materie de separator, au permis o actualizare și pentru acumulatorul Ag—Cd. Acest acumulator, după 1955, s-a impus în utilizări speciale pentru autodescărcarea sa foarte redusă și capacitatea funcțională superioară în domeniul temperaturilor joase.

Și acumulatorul nichel-zinc, patentat în jurul anului 1900, a fost reactualizat și se consideră după 1975 un candidat potențial pentru electromobil.

Cu toată efervescența provocată de noile cupluri electrochimice, acumulatorul acid cu electrozi de plumb nu și-a pierdut primatul. În anul 1965 acumulatorul „fără întreținere" constituie un important salt calitativ, deschizînd drumul acumulatorului etanș, realizat și industrializat între 1975 și 1980.

Acumulatorul acid, în construcție etanșă, miniaturizat, înlocuiește cu succes acumulatoarele echivalente alcaline, în special datorită costurilor mai reduse.

În 1985, firma TUNGSTONE — Anglia scoate acumulatorul acid cu recombinarea gazelor produse la supraîncărcare, lărgind aria acumulatorului etanș pînă la 400 Ah. Aceste tipuri de acumulatoare acide reprezintă o soluție ideală pentru stocarea energiei electrice produsă de sursele eoliene sau fotovoltaice.

Criza petrolului implică realizarea unor acumulatoare de mare capacitate pentru acoperirea vîrfurilor de consum. Unul dintre candidații potențiali a fost și acumulatorul plumb-acid (o baterie uriașă de peste 2500 tone, în care plumbul reprezintă peste 70%, a fost construită în S.U.A. de C § D Batteries cu o putere instantanee de ordinul a 45MW. Ea poate acoperi vîrfurile de consum pentru o așezare urbană cu 10 ... 15 mii de locuințe.

În paralel cu această soluție, după anul 1975, cercetarea a abordat mai multe cupluri dintre care merită amintite acumulatoarele Zn-Cl_2, Li-Sb_2S_3 și Na—S.

Dacă în secolul trecut acumulatorul cu plumb a însemnat materializarea eficientă și viabilă a unei idei, azi, cînd după mai bine de un veac acest acumulator se află în fruntea surselor secundare de curent, sîntem în pragul unei noi realizări revoluționare în materie de surse chimice de curent: acumulatorul cu polimeri conductivi. Electrozii, din împîslitură de fibră conductoare, cu sau fără masă activă raportată, se încarcă de la o sursă de curent continuu.

Poliacetilena, polifenilena ș.a., aduse în stare de conducție, pot constitui materialul de bază pentru acest gen de acumulator. Invenția a fost patentată de un grup de cercetători din S.U.A. (Universitatea din Pensilvania) și concesionată lui Alied Corporation în vederea tehnologiei polimerului necesar pentru S.U.A., Canada și Japonia. Drepturile europene au fost concesionate lui BASF — R.F.G. Avînd o tensiune pe element de 4 V, o energie specifică de ordinul a 100 Wh/kg și o putere specifică de 10 ori mai mare decît cea a acumulatoarelor cu plumb, industrializarea acestui nou tip de acumulator ar constitui o sursă ideală pentru electromobil.

Pornind de la convingerea că o bună cercetare în domeniul electrozilor, separatoarelor și electrolitului poate duce la mutațiile necesare pentru realizarea unor surse autonome corespunzătoare miniaturizărilor impuse de electronica modernă, ca și a unor surse de mare energie specifică pentru elec-

tromobilul nepoluant al viitorului. Se întrevede o răspîntie istorică atît în diversificarea acumulatoarelor electrice cît și în definitivarea unor noi cupluri electrochimice pentru tracțiune și pentru stocajul energiei electrice disponibile la un moment dat.

1.1. NOȚIUNI DE BAZĂ

Conversia electrochimică. Sursă chimică de curent

Conversia electrochimică este un proces de transformare directă a energiei chimice libere (entalpia liberă) înmagazinată în anumite materiale (denumite active) în energie electrică.

Conform relației lui Gibbs, dacă transformarea se efectuează la temperatură constantă și fără modificări de presiune sau volum,

$$\Delta G = -nFE, \tag{1.1}$$

unde: ΔG este variația energiei libere a lui Gibbs [J/mol];
n — numărul de electroni din ecuația stoichiometrică a reacției;
$\mathbf{F}$ — constanta lui Faraday [96487 C/Mol];
E — tensiunea electromotoare [V].

În orice conversie electrochimică participă un număr de reactanți (R_1, R_2 ... R_n) și rezultă niște produse de reacție (P_1, P_2 ..... P_n). Variația entalpică a sistemului este diferența dintre entalpia produselor și cea a reactanților.

$$\Delta H = H_P - H_R. \tag{1.2}$$

Variația entropiei sistemului este:

$$\Delta S = S_P - S_R. \tag{1.3}$$

Variația energiei libere (ΔG) este:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS). \tag{1.4}$$

În cazul în care toți reactanții și respectiv produsele de reacție au o concentrație de valoare unitară, variația totală a energiei libere se notează cu $\Delta G°$, iar $\Delta H°$ și $\Delta S°$ reprezintă entalpia și entropia standard. Relația (1.4) se scrie în acest caz:

$$\Delta G° = \Delta H° - \Delta(TS°). \tag{1.5}$$

Pentru T = constant, rezultă:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{1.6}$$

și

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°, \tag{1.7}$$

în care: $\Delta H = \sum_1^n \beta_j (H_P)_j - \sum_1^n \alpha_i (H_R)_i$, (1.8)

iar: $\Delta S = \sum_1^n \beta_j (S_P)_j - \sum_1^n \alpha_i (S_R)_i - R \ln \frac{\prod_1^n C_j^{\beta j}}{\prod_1^n C_i^{\alpha i}}$. (1.9)

În aceste relații α_i și β_j sînt coeficienții stoichiometrici ai reactanților, respectiv ai produselor de reacție, iar ultimul termen reprezintă entropia de amestec. Cu C_i, C_j s-au notat concentrațiile reactanților, respectiv ale produselor rezultate din reacție, iar R = 8,314 J/mol. K, este constanta universală a gazelor perfecte.

În soluții ideale (concentrații mici la care se pot neglija interacțiunile ion-ion) energia utilă maximă care s-ar putea obține dintr-un proces de conversie este:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod_1^n C_j^{\beta j}}{\prod_1^n C_i^{\alpha i}}. \quad (1.10)$$

Dacă reacția are loc în soluții de concentrații reale (medii sau mari) intervin interacțiunile ion-ion și trebuie să se țină seama de coeficientul de activitate, respectiv de activitatea soluțiilor, iar relația (1.10) devine:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{\prod_1^n a_j^{\beta j}}{\prod_1^n a_i^{\alpha i}}, \quad (1.11)$$

în care a_i și a_j sînt activitățile soluțiilor de anumită concentrație și $a_i = \gamma_i c_i$, $a_j = \gamma_j c_j$. Coeficienții γ_i și γ_j exprimă efectul interacțiunii ion-ion și se numesc coeficienți de activitate.

În majoritatea cazurilor într-un proces de conversie intervine un număr limitat de reactanți și produse de reacție, iar calculele se simplifică cu atît mai mult cu cît valorile pentru entalpia liberă și entropie se găsesc în tabele (v. anexa).

Toate procesele de conversie electrochimică au o caracteristică comună, se produc reacții de oxido-reducere, cu variația energiei libere, care stă la baza genezei energiei electrice, respectiv la baza surselor chimice de curent.

Sursa chimică de curent este un generator de energie electrică provenită din variația energiei libere într-o reacție de oxidare-reducere.

Sursele chimice de curent se pot clasifica în:

— *surse primare*, respectiv surse în care energia chimică se transformă în energie electrică într-un singur ciclu funcțional, adică o singură descărcare;

— *surse secundare*, sau reversibile, în care energia chimică, transformată în energie electrică (la descărcare) se poate reface printr-un proces invers de

transformare a energiei electrice în energie chimică potențială (la încărcare). Sursele secundare se caracterizează prin numărul de cicluri funcționale (încărcare-descărcare) și prin randamentul de transformare a energiei.

Conductoare electrice. Electrozi și electroliți

Conductoare electrice

Un sistem material prin care se pot vehicula sarcini electrice se numește conductor electric. Conductoarele electrice sînt:

— de ordinul întîi, în care transportul de electricitate se realizează prin saltul electronilor liberi din rețeaua cristalină, fără transport de materie sau transformări chimice; ele se numesc conductoare electronice (metale, aliaje, sulfuri, carburi);

— de ordinul doi, în care transportul electricității se face cu ajutorul particulelor materiale (ioni) și de aici denumirea de conductoare ionice, ele constituind electroliții surselor chimice de curent;

— mixte, prin care conducția se face parțial electronic și parțial ionic (betasulfura de argint, betaalumina ș.a.).

Electrozi și electroliți

Electrodul este un sistem compus dintr-un conductor electronic în contact direct cu un conductor ionic (electrolit). Pentru că în marea lor majoritate conductoarele electronice sînt metale, el se notează: M/electrolit.

La interfața metal/electrolit sarcinile electrice din electrod atrag sarcini electrice de semn contrar din electrolit. Se creează astfel două faze superficiale încărcate cu sarcini egale și de semn contrar, una în electrod, cealaltă în electrolit, regiunea de interfață rămînînd neutră din punct de vedere electric. Astfel ia naștere dublul strat electrochimic (v. fig. 1.1).

Electrodul spre care se dirijează anionii (ioni negativi) din electrolit se numește *anod*. La anod au loc reacțiile de oxidare în cadrul procesului de transformare a energiei chimice în energie electrică; el se notează simbolic cu semnul (—) și este electrodul donor de electroni.

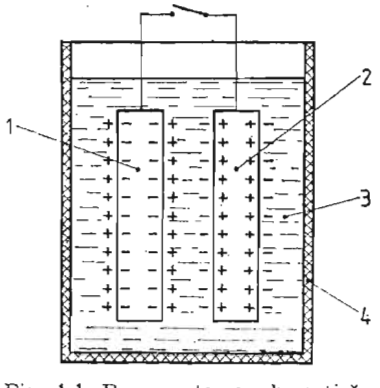


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a unui acumulator:
1 — anod; *2* — catod; *3* — electrolit; *4* — vas (cuvă).

Electrodul spre care se dirijează cationii (ionii pozitivi) se numește *catod*, este receptor de electroni și aici au loc reacțiile de reducere. Se notează cu (+).

Precizăm că la sursele secundare, în procesul de încărcare, anodul devine catod și au loc reacții de reducere, iar catodul devine anod și localizează reacțiile de oxidare.

Electrolitul este un conductor de ordinul doi care asigură transportul sarcinilor electrice prin deplasarea ionilor. Prin acest conductor are loc un transport de materie, însoțit în majoritatea cazurilor și de reacții chimice.

Și în cazul electroliților, fiind vorba de conducție electrică, se definește noțiunea de rezistență specifică (ρ) și conductivitate specifică $\left(\gamma = \frac{1}{\rho}\right)$.

Rezistența specifică se exprimă în $\Omega \cdot cm$ și este numeric egală cu rezistența (măsurată în Ω) unui volum de soluție cu lungimea de 1 cm și secțiunea de 1 cm^2. Inversul acestei rezistențe specifice se numește conductibilitate specifică sau conductivitate și se măsoară în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Dacă la conductorii electronici conductibilitatea scade cu temperatura, din contră, conductibilitatea electroliților crește cînd se ridică temperatura, fiindcă se mărește mobilitatea ionilor. Mobilitatea ionilor depinde de natura lor (v. tabelul 1.1), de concentrație (v. tabelul 1.2), și crește cu temperatura.

Conductivitatea unui electrolit scade cu micșorarea concentrației, soluțiile diluate avînd un număr mai redus de ioni pentru vehicularea sarcinilor

Tabelul 1.1

Mobilitatea unor ioni în soluție apoasă la temperatura de 18°C

CATIONI		ANIONI	
Natura cationului	Mobilitatea $\left[\frac{cm^2}{Vs}\ 10^5\right]$	Natura anionului	Mobilitatea $\left[\frac{cm^2}{Vs}\ 10^5\right]$
H^+	325	OH^-	176
Cs^+	71	CrO_4^{2-}	74
Pb^{2+}	70	CO_3^{2-} și $S_2O_8^{2-}$	72
NH_4^+	68	SO_4^{2-}	71
K^+	67	Br^-	70
Fe^{3+}	63	I^-	69
Ag^+	56	Cl^-	68
Ca^{2+}	54	ClO_4^-	67
Cd^{2+}	49	NO_3^-	64
Mg^{2+} și Zn^{2+}	48	SCN^-	59
Cr^{3+} și Fe^{2+}	47	ClO_3^-	57
Mn^{2+} și Ni^{2+}	46	MnO_4^-	55
Co^{2+}	45	IO_4^- și PO_4^{3-}	49
Cu^{2+}	44	BrO_3^- și F^-	48
Al^{3+}	41	$Cr_2O_7^{2-}$	47
Li^+	35	CH_3COO^-	36
Na^+	24	IO_3^-	35

Conductivitatea echivalentă a unor soluții apoase (electroliți) de diferite concentrații la temperatura de 18°C

Solutul	Concentrația		Densitatea [g/cm³]	Conductivitatea echivalentă $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot 10^3$
	[%]	echivalent [g/l]		
1	2	3	4	5
HCl	0,5	0,138	1,004	350,0
	10,0	2,876	1,094	219,0
	20,0	6,035	1,100	126,2
	30,0	9,482	1,152	69,8
H_2SO_4	7,5	1,571	1,050	145,0
	15,0	3,361	1,098	270,0
	20,0	4,673	1,145	325,0
	28,6	7,061	1,210	368,0
	37,0	9,094	1,282	350,0
	50,0	14,285	1,400	270,0
HNO_3	1,0	0,160	1,009	296,0
	12,4	2,110	1,072	257,0
	24,8	4,539	1,154	169,3
	31,0	5,880	1,195	133,1
	62,0	13,650	1,387	36,4
KCl	5,0	0,691	1,031	100,0
	10,0	1,426	1,064	95,2
	20.0	3,040	1,134	89,0
NH_4Cl	5,0	0,948	1,014	96,8
	10,0	1,923	1,029	92,4
	20,0	3,952	1,057	85,0
LiCl	0,5	0,118	1,003	82,0
	5,0	1,209	1,027	60,6
	10,0	2,488	1,056	49,0
	20,0	5,249	1,115	31,0
$BaCl_2$	5,0	0,501	1,044	77,7
	10,0	1,050	1,094	69,8
	15,0	1,652	1,147	63,6
$CaCl_2$	0,5	0,090	1,004	88,4
	5,0	0,938	1,041	68,6
	10,0	1,957	1,085	58,3
	20,0	4,253	1,179	40,6
$MgCl_2$	0,5	0,105	1,004	83,4
	5,0	1,094	1,042	62,4
	10,0	2,281	1,086	49,5
	20,0	4,942	1,176	28,4
$ZnCl_2$	5,0	0,769	1,048	62,8
	10,0	1,606	1,094	45,3
	20,0	3,493	1,190	26,1

Tabelul 1.2 (continuare)

1	2	3	4	5
KNO_3	1,0	0,100	1,006	104,2
	5,0	0,509	1,031	89,2
	10,0	1,051	1,063	79,8
	20,0	2,688	1,144	67,2
$AgNO_3$	5,0	0,307	1,042	83,4
	10,0	0,641	1,080	74,3
	20,0	1,407	1,196	62,0
$NaNO_3$	5,0	0,608	1,033	71,8
	10,0	1,256	1,068	62,3
	20,0	2,688	1,144	48,5
Na_2SO_4	1,0	0,147	1,008	78,1
	5,0	0,736	1,045	55,6
	10,0	1,536	1,091	44,7
$ZnSO_4$	5,0	0,649	1,051	29,3
	10,0	1,387	1,107	23,1
	15,0	2,199	1,168	19,1
$NiSO_4$	5,0	0,670	1,038	310,0
	10,0	1,391	1,076	190,0
	15,0	2,230	1,150	175,0
$CuSO_4$	5,0	0,659	1,051	28,7
	10,0	1,388	1,107	23,1
	15,0	2,194	1,168	19,2
$(NH_4)_2SO_4$	5,0	0,079	1,029	71,0
	10,0	1,603	1,058	63,1
	20,0	3,382	1,116	52,7

electrice. Creșterea conductivității cu concentrația atinge un maxim, după care scade, deși concentrația continuă să crească, datorită faptului că peste o anumită concentrație interacțiunea ion-ion frînează deplasarea ionilor. Poziția valorii maxime a conductivității depinde de natura electrolitului și de temperatură. Din această cauză, pentru compararea electroliților se recurge la conductivitatea echivalentă, respectiv conductivitatea unui electrolit în care s-a disociat un echivalent gram de substanță într-un volum V de solvent. Volumul poate fi exprimat în cm^3 sau în l, și în primul caz concentrația este de 10^3 ori mai mare.

Conductivitatea echivalentă este definită prin relația lui F. Kohlrausch:

$$\Lambda = \lambda V = \frac{\lambda}{C} \; [\Omega^{-1} \cdot cm^2] \tag{1.12}$$

În tabelul 1.2 s-au înscris conductivitățile echivalente ale unor electroliți la temperatura de 18°C. Dacă conductibilitatea specifică (λ) crește cu concentrația, din relația (1.12) se vede că valoarea conductivității echivalente scade cu concentrația.

Conductivitatea echivalentă face posibilă împărțirea electroliților în:

— *Electroliți tari*, care au valori ridicate pentru conductivitatea echivalentă, chiar și în soluții relativ concentrate, și valoarea conductivității echivalente variază foarte puțin cu concentrația;

Dintre electroliții tari menționăm sărurile (K_2SO_4, $PbSO_4$, NaCl, KNO_3, KBr ș.a.), bazele tari (KOH, NaOH ș.a.) și acizii minerali (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, HI ș.a.).

— *Electroliți slabi*, la care conductivitatea echivalentă este foarte mică în soluția concentrată și crește mult cu diluția, cum sînt: acizii organici, unii acizi anorganici (H_2CO_3, H_2S, H_2Se ș.a.), amoniacul și derivații săi organici.

Activitatea ionică

Într-o diluție infinită ionii de semn contrar nu se influențează reciproc și contribuie în totalitate la conducție. Această stare e o stare limită ideală. În realitate, electroliții utilizați curent au concentrații finite. Din cauza interacțiunii ion-ion, numai o fracțiune din totalul ionilor este disponibilă pentru transportul sarcinilor electrice. Această fracțiune notată cu „γ" se numește coeficient de activitate. Activitatea ionică notată cu a, reprezintă fracțiunea din concentrația electrolitului care participă la acest transport de electricitate. Rezultă:

$$a = \gamma c. \tag{1.13}$$

Numai pentru soluțiile ideale $\gamma = 1$, iar $a = c$, și toți ionii vehiculează sarcini electrice.

În tabelul 1,3 s-au înscris coeficienții de activitate ai unor electroliți tari. În general, pentru coeficientul γ se folosesc concentrații molare.

În afară de concentrația electrolitului de care depinde coeficientul de activitate și prin acesta activitatea ionică, solventul influențează de asemenea conductibilitatea electroliților. Legea lui Coulomb arată că forța de atracție

Tabelul 1.3

Valoarea coeficienților de activitate ai unor electroliți tari pentru diferite concentrații molare la 25° C

	Concentrație molară								
Electrolitul	0,001	0,010	0,050	0,500	1,000	2,000	3,000	4,000	5,000
NaCl	0,966	0,903	0,821	0,679	0,656	0,670	0,719	—	—
KCl	0,966	0,902	0,816	0,652	0,607	0,577	0,572	—	—
H_2SO_4	0,830	0,544	0,340	0,154	0,130	0,124	0,141	0,171	0,203
$ZnCl_2$	0,881	0,708	0,556	0,376	0,330	0,402	—	—	—
$ZnSO_4$	0,734	0,387	0,202	0,063	0,044	0,035	0,041	—	—
NH_4Cl	0,961	0,881	0,790	0,621	0,570	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	0,901	0,792	0,510	0,400	0,280	—	—	—

dintre două sarcini electrice de semn contrar este invers proporțională cu constanta dielectrică a mediului. Solvenții cu constante dielectrice mari izolează ionii de semn contrar, iar cei cu constante dielectrice mici favorizează formarea perechilor de ioni sau a moleculelor neionizate. Se cunosc solvenți care deși au constante dielectrice mici nu dizolvă bine electroliții, sau dacă îi dizolvă au o conductibilitate slabă (HCl, dizolvat în benzen). Rezultă că pentru formarea și transportul ionilor în soluție, constanta dielectrică a solvenților este un factor important, dar nu hotărîtor.

Potențialul de electrod

La suprafața de contact dintre electrod și electrolit, la echilibru, se creează un dublu strat electrochimic. Între cele două faze superficiale se stabilește o diferență de potențial. Între metalul încărcat cu sarcini de o anumită polaritate și stratul superficial din soluție, care conține ioni de semn contrar, diferența de potențial care ia naștere se numește potențial de electrod. Valoarea acestui potențial este dată de relația lui Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \cdot \tag{1.14}$$

Electrodul fiind considerat un metal pur și prin definiția $a_{red} = 1$, rezultă:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{ox}. \tag{1.15}$$

Potențialul de electrod E este o funcție de potențialul de oxidare standard E° și de activitatea sa. $E = E^\circ$ cînd $a_{ox} = 1$.

Măsurarea sau determinarea valorii absolute a potențialului de electrod nu se poate face. Se poate însă determina valoarea lui relativă, alegîndu-se ca potențial de referință (nivel zero) un potențial constant și cunoscut. Convențional s-a ales ca potențial de referință potențialul standard de hidrogen $Pt/H_2/H^+$ (cu $a_{H^+} = 1$, la presiune și temperatura normală).

Electrodul de hidrogen fiind mai greu de preparat și de menținut în condiții standard, în practică se folosesc electrozi de referință mult mai comozi cum sînt: electrodul de clorură de argint, electrodul de calomel saturat sau electrodul de sulfat de mercur. Pentru măsurători industriale se utilizează și electrodul de cadmiu sau de zinc ușor amalgamat.

Potențialul de oxidare standard este o caracteristică a substanțelor. În tabelul 1.4 potențialele de oxidare standard sînt raportate la electrodul de hidrogen și temperatura de 25°C (298K),.

Tabelul 1.4

Potențialele de oxidare standard raportate la electrodul de hidrogen (25° C)

A. *Metale*

Electrodul	Reacția	Potențialul de electrod standard $E°$ [V]
1	2	3
Li/Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e$	−3,045
Rb/Rb^+	$Rb \rightarrow Rb^+ + e$	−2,925
K/K^+	$K \rightarrow K^+ + e$	−2,924
$\frac{1}{2}$ Ba/ $\frac{1}{2}$ Ba^+	$Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2e$	−2,920
$\frac{1}{2}$ Ca/ $\frac{1}{2}$ Ca^+	$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	−2,870
Na/Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e$	−2,713
$\frac{1}{2}$ Mg/ $\frac{1}{2}$ Mg^{2+}	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	−2,340
$\frac{1}{3}$ Al/ $\frac{1}{3}$ Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	−1,660
$\frac{1}{2}$ Mn/ $\frac{1}{2}$ Mn^{2+}	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$	−1,050
$\frac{1}{2}$ Zn/ $\frac{1}{2}$ Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	−0,761
$\frac{1}{2}$ Fe/ $\frac{1}{2}$ Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	−0,440
$\frac{1}{2}$ Cd/ $\frac{1}{2}$ Cd^{2+}	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e$	−0,402
$\frac{1}{2}$ Ni/ $\frac{1}{2}$ Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$	−0,250
Sn^{2+}/Sn^{4+}	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$	−0,150
$\frac{1}{2}$ Sn/ $\frac{1}{2}$ Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e$	−0,136
$\frac{1}{2}$ Pb/ $\frac{1}{2}$ Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	−0,126
$\frac{1}{2}$ H_2 (Pt)/H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	0,000
Cu^+/Cu^{2+}	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$	0,160
$\frac{1}{3}$ Sb/ $\frac{1}{3}$ Sb^{3+}	$Sb \rightarrow Sb^{3+} + 3e$	0,200
$\frac{1}{2}$ Cu/ $\frac{1}{2}$ Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	0,340
Cu/Cu^+	$Cu \rightarrow Cu^+ + e$	0,521

Tabelul 1.4 (continuare)

1	2	3
$\frac{1}{4}$ Te/ $\frac{1}{4}$ Te^{4+}	$Te \rightarrow Te^{4+} + 4e$	0,568
Fe^{2+}/Fe^{3+}	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 4e$	0,770
Hg/Hg^{2+}	$2\ Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e$	0,789
Ag/Ag^{+}	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e$	0,799
$\frac{1}{2}$ Hg/ $\frac{1}{2}$ Hg^{2+}	$Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e$	0,854
Hg_2/Hg^{2+}	$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e$	0,920
Au/Au^{3+}	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$	1,420
Mn^{2+}/Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$	1,510
Ce^{3+}/Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e$	1,610
Co^{2+}/Co^{3+}	$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$	1,820

B. *Nemetale*

$HO^-/O_2/Pt$	$2HO^- \rightarrow \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O + 2e$	0,400
$I^-/I_2/Pt$	$I^- \rightarrow \frac{1}{2}\ I_2 + e$	0,536
$Br^-/Br_2/Pt$	$Br^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Br_2 + e$	1,070
$Cl^-/Cl_2/Pt$	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Cl_2 + e$	1,360
$F^-/F_2/Pt$	$F^- \rightarrow \frac{1}{2}\ F_2 + e$	2,850

C. *Alte sisteme*

$AsH_3 \rightarrow As + 3H^+ + 3e$	0,600
$SbH_3 \rightarrow Sb + 3H^+ + 3e$	0,510
$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$	0,356
$Pb + 2\ Cl^- \rightarrow PbCl_2 + 2e$	0,268
$As + 2\ H_2O \rightarrow HAsO_2 + 3\ H^+ + 3e$	0,247
$Sb_2O_4 + H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 2\ H^+ + 2e$	0,480
$2\ SbO + 3\ H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 6\ H^+ + 4e$	0,581
$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2e$	0,682
$OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H^+ + e$	0,720
$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4e$	1,230

Tabelul 1.4 (continuare)

1	2	3
$Pb^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow PbO_2 + 4\,H^+ + 2e$		1,456
$Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e$		1,520
$Ni^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow NiO_2 + 4\,H^+ + 2e$		1,680
$PbSO_4 + 2\,H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2e$		1,685
$MnO_2 + 2\,H_2O \rightarrow MnO_4^- + 4\,H^+ + 3e$		1,695
$2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e$		1,770
$Fe^{3+} + 4\,H_2O \rightarrow FeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3e$		1,900
$2\,SO^{2-} \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2e$		2,010
$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2\,H^+ + 2e$		2,070
$H_2O \rightarrow OH + H^+ + e$		2,800

Tensiunea electromotoare

În condiții de echilibru electrochimic forța electromotoare a unei surse este numeric egală cu tensiunea la borne în circuit deschis ($I = 0$).

Cunoscînd însă potențialele standard ale electrozilor se poate calcula, prin simplă diferență algebrică, tensiunea electromotoare standard. Scriind odată (1.14) pentru cei doi electrozi ai unei surse:

$$E_{1(ox)} = E_1^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{0x}.$$

$$E_{2(red)} = E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{red},$$

$$E = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{nF} (\ln a_{ox} - \ln a_{red}), \text{ sau}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{0x}}{a_{red}}. \tag{1.16}$$

La echilibru $E = 0$ și rezultă:

$$E_0 = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{0x}}{a_{red}} = -\frac{RT}{nF} \ln K, \tag{1.17}$$

raportul $\frac{a_{0x}}{a_{red}}$, se numește constanta de echilibru a reacției la temperatura T.

Cunoscînd tensiunea electromotoare standard a unui cuplu E_0, constanta de echilibru se poate calcula:

$$\ln K = -\frac{nFE_0}{RT}, \tag{1.18}$$

$$\text{sau: } K = \exp\left(\frac{-nFE_0}{RT}\right). \tag{1.19}$$

Tensiunea nominală și tensiunea în sarcină

Fiecare sursă chimică de curent are o valoare caracteristică a tensiunii și se numește tensiune nominală a sistemului. Tensiunea nominală este dată de diferența de potențial dintre electrozi (bornele elementului) la începutul descărcării în regimul definitoriu (regim de descărcare sub curent constant timp de N ore).

Tensiunea nominală (măsurată pentru o rezistență sarcină corespunzătoare regimului definitoriu) este mai mică decît tensiunea U_0, măsurată la borne, în circuit deschis.

$U_0 = E$ tensiunea electromotoare a sistemului);

U_i = tensiunea inițială, într-un regim de descărcare dat;

U_f = tensiunea finală, respectiv tensiunea de prag inferior (tensiunea de oprire) a procesului de descărcare util;

U_m = tensiunea medie, dintr-un regim de descărcare, este tensiunea care ar conduce la aceeași capacitate funcțională în perioada de timp parcursă de la U_i la U_f.

Într-o descărcare lineară (v. fig. 1.2), avem:

$$U_m = \frac{U_1 + U_2}{2}. \tag{1.20}$$

Într-o descărcare neliniară (v. fig. 1. 3), tensiunea medie are valoarea:

$$U_{med} = \frac{1}{t_f - t_0} \int_{t_0}^{t_f} U dt. \tag{1.21}$$

Tensiunea în sarcină pentru un regim dat depinde de variația rezistenței interne în timpul procesului de descărcare.

Rezistența internă

La un acumulator rezistența internă nu are o valoare constantă în tot timpul procesului de descărcare, respectiv de încărcare. Rezistența internă (notată cu r_i) are mai multe componente:

● *Componenta ohmică* (r_0) reprezintă o sumă de rezistențe: rezistența plăcilor electrod (care variază cu starea de încărcare); rezistența electrolitului care variază cu concentrația și cu temperatura; rezistența membranelor sepa-

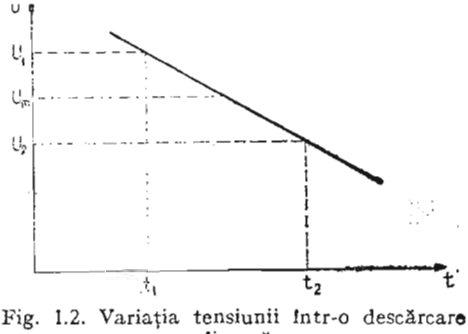


Fig. 1.2. Variația tensiunii într-o descărcare lineară.

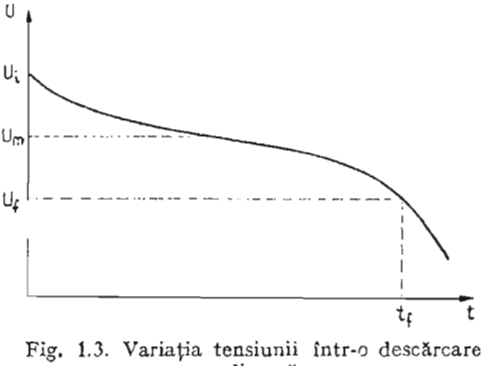


Fig. 1.3. Variația tensiunii într-o descărcare neliniară.

ratoare și rezistența conexiunilor (care se pot considera constante). Produsul $r_0 I$ reprezintă o cădere de tensiune de natură ohmică.

● *Componenta de polarizare* care se compune din:

— *Polarizare de activare*, care modifică potențialul de electrod, respectiv scade potențialul catodului ($E_c = E_c^0 - \eta_{ac}$) și crește potențialul anodului ($E_a = E_a^0 + \eta_{aa}$).

În acest fel tensiunea la borne se poate scrie:

$$U = E - r_0 I = E_c - E_a - r_0 I = E_c^0 - \eta_{ac} - E_a^0 - \eta_{aa} - r_0 I =$$
$$= E_0 - (\eta_{ac} + \eta_{aa} + r_0 I). \tag{1.22}$$

Mărimile: $\eta_{ac} = -(E_c - E_c^0)$ — potențial de activare catod, și $\eta_{aa} = E_a - E_a^0$ — potențial de activare anod, se numesc supratensiuni de electrod și valoarea lor poate fi determinată prin relația lui Tafel:

$$\eta = a + b \ln j, \tag{1.23}$$

în care j [A/m^2] este densitatea de curent, iar a și b două constante, a căror valoare se poate calcula cu relațiile:

$$a = \frac{RT}{nF} \ln j_0, \tag{1.24}$$

$$b = \frac{RT}{nF}, \tag{1.25}$$

în care J_0 este densitatea curentului în reacția reversibilă de electrod (la echilibru). Relația lui Tafel devine:

$$\eta_a = \frac{RT}{nF}(1 + \ln j_0). \tag{1.26}$$

Din relația (1.23) rezultă că polarizarea de activare variază linear cu logaritmul densității de curent.

— *Polarizarea de concentrație* apare în special în regimuri rapide de funcționare. Ionii ajung la suprafața electrodului printr-un proces de migrare (datorită unui gradient de tensiune) sau datorită unui proces de difuzie (consecința unui gradient de concentrare).

Cînd valoarea curentului crește foarte mult trebuie înlocuiți într-un timp scurt, prin difuzie, ionii consumați în reacție. Concentrația electrolitului, în vecinătatea electrodului scade mult, tinzînd către zero. Se creează astfel o pronunțată diferență de concentrație între interfață și restul electrolitului, care dă naștere unui potențial de concentrație, în opoziție cu potențialul electrodului, respectiv o polarizare de concentrație η_c. Tensiunea la borne devine:

$$U = E_0 - (\eta_{ac} + \eta_{aa} + r_0 I) - \eta_c = E_0 - (\eta_a + \eta_c) - r_0 I =$$
$$= E_0 - E_p - r_0 I, \tag{1.27}$$

în care s-au notat: $\eta_{ac} + \eta_{aa} = \eta_a$, polarizare de activare și $\eta_a + \eta_c = E_p$, tensiunea de polarizare care se scade din E_0.

Notînd: $E_0 = U_0$, iar $E_p + r_0 I = U_p$, rezultă

$$U = U_0 - U_p. \tag{1.28}$$

În figura 1.4 s-a trasat variația tensiunii la borne în funcție de intensitatea curentului debitat.

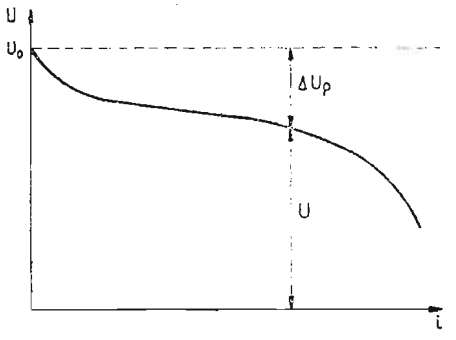


Fig. 1.4. Curba de variație a tensiunii în funcție de valoarea curentului-sarcină:
U — tensiunea disponibilă, ΔU_p — căderea de tensiune (polarizarea).

U_p reprezintă căderea de tensiune datorită celor trei componente ale polarizării.

În fiecare sistem electrochimic se întîlnesc toate cele trei tipuri de polarizare, fiecare contribuind determinant în anumite regimuri funcționale. Astfel, în regimuri de descărcare rapidă polarizarea de concentrație este predominantă, cea de activare fiind nesemnificativă; în regimuri de descărcare lentă, din contră, polarizarea de activare primează, iar la temperaturi foarte scăzute performanțele sînt dependente de polarizarea ohmică.

Relația lui Tafel (1.23) poate fi folosită pentru determinarea suprafeței efective a unui electrod poros. Fie A_0 — suprafața geometrică (plană) a unui electrod de aceeași mărime neporos.

Dacă η_a este polarizare de activare pentru electrodul poros [calculată cu (1.23)] și η_{a0}, polarizarea de activare pentru electrodul plan, neporos, rezultă:

$$A = A_0 \exp \frac{\eta_a - \eta_{a0}}{b}, \qquad (1.29)$$

în care b are valoarea din (1.25)

Capacitatea

Capacitatea C a unui acumulator (respectiv a unei surse chimice de curent măsurată în Amper-ore [Ah] reprezintă cantitatea de electricitate pe care o poate debita pînă la un prag limită (tensiunea de oprire); măsurată în Wh, reprezintă energia pe care o poate debita pînă la pragul de oprire.

Capacitatea depinde de următorii factori:
— starea de încărcare,
— intensitatea regimului de descărcare,
— temperatura la care se efectuează descărcarea,
— vechimea funcțională,
— modul de descărcare (continuu sau intermitent).

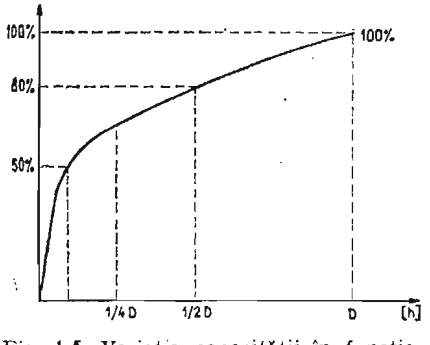


Fig. 1.5. Variația capacității în funcție de regimul descărcării: D — durata nominală de descărcare.

În figura 1.5 s-a ilustrat variația capacității în funcție de regimul de descărcare.

Un acumulator incomplet încărcat sau parțial descărcat va avea o capacitate deficitară, iar într-o descărcare intermitentă prin depolarizarea electrozilor în perioadele de repaus, se obține un spor de capacitate față de cea obținută printr-o descărcare continuă în același regim.

La temperaturi joase conductivitatea electroliților scade foarte mult, în

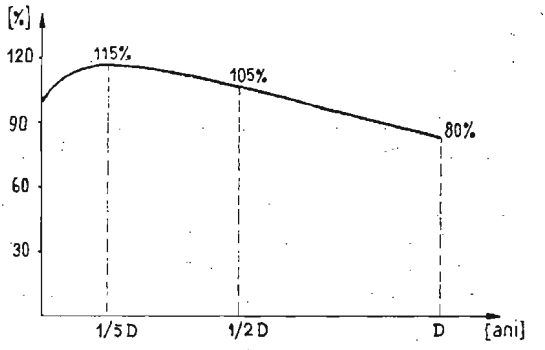


Fig. 1.6. Evoluția în timp a capacității nominale (acumulatoare acide cu plumb).

special în jurul temperaturii de îngheț, și în consecință rezistența internă (în special componenta ohmică) crește în aceeași proporție. Se atinge în acest fel foarte repede tensiunea limită de oprire, iar capacitatea disponibilă a acumulatorului este sensibil redusă.

Un acumulator se poate utiliza practic pînă ce, prin degradarea electrozilor, capacitatea sa atinge 80% din capacitatea sa de regim nominal. Variația capacității nu este însă linear descrescătoare. În prima parte (respectiv în întîia pătrime a duratei de viață) prin angajarea tot mai profundă a masei active în procesul de conversie, capacitatea crește și apoi scade progresiv (v. fig. 1.6).

Dacă descărcarea se face cu un curent constant valoarea capacității este dată de:

$$C = It \text{ [Ah]}. \tag{1.30}$$

Pentru o descărcare sub un curent variabil în timp:

$$C_d = \int_0^{t_d} i_d \, dt \text{ [Ah]}. \tag{1.31}$$

Pentru că valoarea capacității variază cu temperatura se poate afla valoarea ei nominală pentru temperatura de referință (T_n), dacă s-a determinat experimental capacitatea la o temperatură T_1, după formula:

$$C_n = \frac{C_1}{[1 + \alpha(T_1 - T_n)]} \text{ [Ah]}, \tag{1.32}$$

în care α este coeficientul de variație a capacității cu temperatura și se determină pentru fiecare cuplu electrochimic în parte.

La acumulatoare cantitatea de electricitate consumată la încărcare este mai mare decît cea pe care acumulatorul o poate restitui în procesul de descărcare. Notînd cu C_i cantitatea de electricitate consumată pentru încărcare, valoarea ei, sub curent constant, este:

$$C_i = I\, t_i \quad \text{[Ah]}. \tag{1.33}$$

Pentru o încărcare sub curent variabil:

$$C_i = \int_0^{t_i} t_i \, dt \quad \text{[Ah]}. \tag{1.34}$$

Se subliniază că $C_d < C_i$. În general $C_i = (1.15 - 1.3)\, C_d$. Se exprimă adeseori capacitatea prin energia electrică debitată la descărcare, respectiv consumată la încărcare:

$$W_d = \int_0^{t_d} U \cdot i \, dt \quad \text{[Wh]}. \tag{1.35}$$

Pentru $i = I$ = constant, rezultă:

$$W_d = I \int_0^{t_d} U_d \, dt \quad [\text{Wh}], \tag{1.36}$$

(t_i și t_d este durata de încărcare, respectiv descărcare exprimată în ore)

Energia consumată la încărcare are aceeași expresie matematică, însă valoarea ei este mai mare.

Se numește capacitate specifică, respectiv energie specifică valoarea capacității, respectiv a energiei unei surse, raportată la masa totală [Ah/kg sau Wh/kg] sau la volumul sursei respective [Ah/dm^3 sau Wh/dm^3].

Pentru mini sau microsurse energia specifică se poate raporta la gramul-masă, respectiv la cm^3.

Acești parametri caracterizează sursele electrochimice, iar dinamica lor crescătoare ilustrează progresul realizat în această direcție.

Randamentul

Este o caracteristică a acumulatoarelor electrice și reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate (sau de energie electrică) debitată și cantitatea de electricitate (respectiv de energie) consumată la încărcare.

Randamentul, valoare subunitară, reprezintă gradul de valorificare a energiei electrice consumate la o încărcare completă:

$$\mu_c \, \% = \frac{\int_0^{t_d} i_d \, dt}{\int_0^{t_i} i_i \, dt} \, 100, \tag{1.37}$$

$$\mu_w \, \% = \frac{\int_0^{t_d} i_d \, U_d \, dt}{\int_0^{t_i} i_i \, U_i \, dt} \, 100. \tag{1.38}$$

Puterea

Multe din sursele chimice de curent sînt destinate demarajului motoarelor cu ardere internă (la autovehicole sau în aviație) și li se cere o putere cît mai ridicată, respectiv o energie debitată în unitatea de timp, cît mai mare.

$$P = \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} U_d I_d \, dt. \tag{1.39}$$

Pentru U_d și I_d constant se obține:

$$P = UI = R_s I^2, \text{ unde } I = \frac{U}{R_s + R_i}.$$

S-a notat cu R_s rezistența sarcinei exterioare și rezultă:

$$P = \frac{R_s U^2}{(R_s + R_i)^2}. \tag{1.40}$$

Derivînd în raport cu rezistența sarcină (R_s) pe care o considerăm variabilă, se obține:

$$\frac{dP}{dR_s} = \frac{U^2(R_s + R_i)^2 - 2U^2R_s(R_s + R_i)}{(R_s + R_i)^4} \tag{1.41}$$

Puterea maximă corespunde lui:

$$\frac{dP}{dR_s} = 0, \text{ respectiv: } R_s^2 = R_i^2, \text{ sau } R_s = R_i.$$

Pentru a se putea obține în circuitul exterior o putere maximă se impune ca rezistența sarcinii să fie egală cu rezistența interioară a sursei.

Durata de viață și durata de conservare

Încărcarea deplină urmată de o descărcare completă constituie la acumulatorul electric un ciclu funcțional.

Durata de viață se estimează adeseori prin numărul de cicluri funcționale pe care le asigură un acumulator pînă ce capacitatea acestuia atinge pragul inferior prescris.

Pentru acumulatoarele care nu lucrează ciclic, durata de viață se exprimă în număr de ani de activitate, pînă la atingerea pragului limită de capacitate.

Un acumulator complet încărcat nu-și păstrează la nesfîrșit cantitatea de electricitate, respectiv energia electrică depozitată în el, chiar cînd circuitul exterior este deschis. În funcție de specificul constructiv (electrozi, electrolit, membrană separatoare) și de puritatea materialelor folosite, apar reacții parazite de oxidare-reducere în care se consumă inutil o parte din capacitate, adică acumulatorul se autodescarcă.

Autodescărcarea se exprimă în procente de capacitate pierdută, într-o unitate de timp determinată (24 h, 30 zile, 1 an)

$$C(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100, \tag{1.42}$$

unde:

C_1 este valoarea inițială a capacității;

C_2 — valoarea capacității după perioada de timp specificată.

Dacă durata de depozitare în condiții standard este de z zile, valoarea medie zilnică a autodescărcării se calculează după formula:

$$C(\%) = \frac{C_1 - C_2}{z C_1} 100. \tag{1.43}$$

Pentru acumulatoarele de capacitate mare autodescărcarea este însoțită de importante degajări de gaz (amestec de hidrogen și oxigen).

Fie V — volumul gazului degajat în perioada z zile (în condiții normale de presiune și temperatură). Valoarea audescărcării se poate calcula astfel:

$$C(\%) = \frac{V}{C_1 z}\left(\frac{1}{0{,}209 + 0{,}418}\right)100. \qquad (1.44)$$

Numerele 0,209 și 0,418 reprezintă volumul de oxigen respectiv de hidrogen (exprimate în dm^3) pentru o autodescărcare de 1 Ah.

Cu cît durata de viață a unui acumulator este mai mare cu atît costurile de fabricație pe unitatea de energie (lei/kWh) sînt mai reduse, în timp ce o autodescărcare redusă micșorează sensibil costurile de întreținere.

1.2. CUPLURI ELECTROCHIMICE

Transformarea energiei chimice în energie electrică implică un cuplu electrochimic, doi electrozi plasați într-un electrolit corespunzător, cu o valoare cît mai ridicată a diferenței de potențial, valoare care să se păstreze cît mai constantă în tot intervalul de descărcare.

Un cuplu electrochimic se caracterizează, așa cum am arătat în cuprinsul acestui capitol, prin:

— tensiune la borne, în circuit deschis și în sarcină;

— energie disponibilă (valoare teoretică și valoare practic obtenabilă);

— numărul de cicluri încărcare-descărcare (la acumulatoare) și randamentul sub care se restituie energia electrică ce a fost consumată în procesul de încărcare;

— puterea și energia specifică, respectiv puterea sau energia raportată la unitatea de masă ori la unitatea de volum [W sau Wh/kg; W sau Wh/dm^3].

— durata de conservare a energiei potențiale, în stare încărcată, respectiv prin valoarea cît mai redusă a autodescărcării.

El se mai caracterizează însă și prin:

— domeniul de temperatură ($-t$°C .... $+ t$°C) în care poate fi utilizat fără risc și cu eficiență acceptabilă;

— registrul de capacitate sub care poate fi diversificat în realizările curente (de la fracțiuni de Ah pînă la mii de Ah) pentru o gamă cît mai variată de utilizări;

— siguranța funcțională, lipsa scurgerilor de electrolit (construcții etanșe), întreținere redusă sau totală lipsă de întreținere;

— complexitatea tehnologiilor de fabricație și costurile de fabricație pe unitatea de produs, pe ciclul funcțional sau pe unitatea de energie electrică;

— rezerva de materii prime și materiale necesare unei producții de masă cît mai economice;

— posibilitatea de recuperare și reutilizare a materialelor de bază, deficitare.

Din cauza acestor multiple exigențe, din multitudinea de combinații posibile între electrozi cu diferențe de potențial satisfăcătoare (vezi tabelul 1.4), în practică s-a impus și s-a menținut un număr redus de cupluri electrochimice, denumite generic „sisteme convenționale" (vezi tabelul 1.5).

Tabelul 1.5

Sisteme electrochimice convenționale

Sistemul	Electrolitul	Tensiunea (pentru concentrație normală de electrolit [V]	Energia specifică (valoare teoretică) [Wh/kg]
PbO_2-Pb	Soluție de H_2SO_4	2,095	175
Ni—Cd	Soluție de KOH	1,290	209
Ni—Fe	Soluție de KOH	1,370	267
Ni—Zn	Soluție de KOH	1,735	326
Ag_2O_2-Zn	Soluție de KOH	1,856	434
Ag_2O-Zn	Soluție de KOH	1,602	273
Ag_2O_2-Cd	Soluție de KOH	1,380	267
Ag_2O-Cd	Soluție de KOH	1,155	171

Dintre aceste sisteme, ca volum de fabricație și diversificare, preponderent este sistemul cu electrozi de plumb și electrolit acid. Sistemul Ni-Cd și Ni-Fe urmează în ordine. Primul s-a impus prin funcționalitate într-un domeniu larg de temperaturi (—40 ... + 70°C) și prin realizările etanșe, respectiv siguranță funcțională.

Sistemul Ag—Zn, cu energia specifică mai mare, are aplicație în domenii speciale unde greutatea redusă pe unitatea de energie este determinantă (aviație, nave spațiale, consumatori miniaturizați).

Tehnica modernă are nevoie de surse de nivel superior sistemelor convenționale. Cercetarea și-a îndreptat atenția spre alte cupluri decît cele devenite tradiționale.

A fost scos în evidență faptul că obținerea unor energii specifice ridicate este limitată de utilizarea apei ca solvent pentru electrolit. Apa are o tensiune de descompunere relativ redusă (1,23V) și nu poate fi folosită ca solvent pentru surse cu electrozi de metale foarte active, cum sînt metalele alcaline și cele alcalino-pămîntoase din care s-ar putea realiza anozi ușori și puternic reducători.

Înlocuirea apei cu un solvent organic (carbonat de propilenă) conduce la realizarea unor surse cu energii specifice mult superioare celor asigurate de sistemele convenționale (dintre care se detașează în practică cuplul Ag-Zn).

Dintre metalele testate de cercetare pentru materializarea anodului (Li, Na, K, Ca, Mg) cele mai bune rezultate s-au obținut cu litiu. Cuplurile $Li-CuCl_2$ sau $Li-NiCl_2$, avînd un electrolit format dintr-o soluție de $LiAlCl_4$ în carbonat de propilenă, constituie elemente cu energii specifice de ordinul a (800—1000) Wh/kg și asigură funcționalitatea într-un domeniu de temperatură extrem de larg (—50 ... + 75°C).

În tabelul 1.6 sînt trecuți depolarizanții (catozii) care pot fi asociați cu anodul de litiu și energiile specifice potențiale (teoretice) ale acestor sisteme neconvenționale. Problemele legate de stabilitatea chimică a electrozilor față

Tabelul 1.6

Sisteme neconvenționale cu anozi de litiu

Catodul	Reacția nereversibilă	Energia teoretică [Wh/kg]
S	$S + 2\,Li \rightarrow Li_2S$	3000
CoF_3	$CoF_3 + 3\,Li \rightarrow 3\,LiF + Co$	2280
CrO_3	$CrO_3 + 6\,Li \rightarrow 3\,Li_2O + Cr$	1920
As_2O_5	$As_2O_5 + 10\,Li \rightarrow 5\,Li_2O + 2\,As$	1870
CoF_2	$CoF_2 + 2\,Li \rightarrow 2\,LiF + Co$	1400
CuO	$CuO + 2\,Li \rightarrow Li_2O + Cu$	1300
$CuCl_2$	$CuCl_2 + 2\,Li \rightarrow 2\,LiCl + Cu$	1110
FeS	$FeS + 2\,Li \rightarrow Li_2S + Fe$	1,100
CuS	$CuS + 2\,Li \rightarrow Li_2S + Cu$	1100
AgO	$AgO + 2\,Li \rightarrow Li_2O + Ag$	1090
AgCl	$AgCl + Li \rightarrow LiCl + Ag$	600
Ag_2S	$Ag_2S + 2\,Li \rightarrow Li_2S + 2\,Ag$	500

de solvent, de conductibilitate, respectiv de rezistență internă și de reversibilitate pentru sistemele secundare nu au fost definitiv și satisfăcător rezolvate. Cuplurile din acest tabel pot favoriza realizarea unor elemente cu energie masică și volumică deosebit de ridicată.

Din punct de vedere energetic, așa cum reiese din tabelul 1.6, sulful are o poziție de vîrf, dar slaba conductibilitate, polarizarea exagerată și solubilitatea pronunțată în anumiți solvenți organici, il face practic inutilizabil.

Catozii formați cu săruri de cupru și florurile asociate cu electroliți pe bază de solvenți organici, cum sînt: carbonatul de propilenă, dimetilsulfoxidul, nitrometanul, butirlactona, oferă soluții fezabile.

Printre sursele chimice neconvenționale, acumulatoarele pe bază de zinc-aer, fier-aer și aluminiu-aer, sau electrozii pe bază de polimeri pot constitui, în viitor, rivali ai acumulatoarelor tradiționale și soluții potențiale pentru electromobil.

Domenii de utilizare

Pentru utilizările curente ale acumulatorului electric s-au impus anumite domenii, cu un specific funcțional foarte bine determinat. În raport cu acest specific construcția acumulatorului, în toate părțile componente, ca și în ansamblu are caracteristici bine definite.

Astfel sînt:

- *Acumulatoarele pentru demaraj, iluminat și pentru aprinderea motoarelor cu ardere internă*, denumite în literatura de specialitate acumulatoare S.L.I (Starting — Lighting — Ignition).

În fabricația internă ca și în cea mondială au ponderea cea mai mare. Ele alimentează demarorul motoarelor cu ardere internă și sînt solicitate cu curenți de ordinul sutelor sau chiar miilor de amperi, pentru o durată ce variază între 3s și 3 min. Ca să poată debita curenți atît de mari se impun:

a — plăci electrod subțiri (0,8—1,3 mm) și numeroase (5—15 bucăți de fiecare polaritate);

b — distanțele între electrozii de semne contrarii cît mai mici (0,5—1,0 mm);

c — membrane separatoare adecvate, cu bună rezistență chimică față de electroliții respectivi, cu rezistență mecanică satisfăcătoare pentru solicitările tehnologice și funcționale, cu omogenitate structurală și cu pori suficient de mici ca să nu permită formarea unor arborescențe metalice care provoacă scurtcircuite;

d — o stare de permanentă încărcare care se realizează prin funcționarea în tampon cu sursa de încărcare, antrenată direct de motorul cu ardere internă în timpul funcționării;

e — o greutate redusă, mai ales pentru demarajul motoarelor de avion.

De aceea capacitățile lor sînt relativ mici (20—150 Ah) și cuvele sînt policelulare (3, 6 sau 12) pentru eliminarea ponderilor suplimentare.

În utilizarea lor nu se înregistrează cicluri complete de încărcare-descărcare, demarajul angajînd maximum 20% din capacitate, în special la temperaturi pozitive. Demarajul la temperaturi joase solicită mai mult acumulatorul și, mai ales, pentru varianta „grand froid" se iau măsuri speciale.

● *Acumulatorele de tracțiune* utilizate ca surse autonome pentru alimentarea motoarelor de curent continuu destinate tracțiunii electrice, la electrocare, electrostivuitoare, trenuri electrice pentru exploatări miniere în subteran, carting ș.a. Volumul de fabricație este mai mic decît cel înregistrat la acumulatoarele pentru demaraj, atît în fabricația internă cît și în cea internațională, dar suficient de mare ca să ridice probleme de eficiență tehnico-economică.

Sînt solicitate în cicluri zilnice de încărcare-descărcare. Descărcarea se face în timp de 5—8 ore pînă la limita capacității disponibile, sub curenți de ordinul a 10—100 A, iar încărcarea, la curent sau tensiune constantă, timp de 7—14 ore.

Durata de viață fiind de ordinul a 500—2500 cicluri (5—12 ani) se impun construcții adecvate:

— monocelule (rareori unități de 3—4 celule), înseriate în baterii cu tensiuni adecvate (12, 24, 36 sau 48 V) pentru înlocuirea elementelor defectate accidental sau cu vicii de fabricație;

— plăci electrod de grosimi mai mari (3—10 mm) în construcție robustă;

— membrane separatoare (mono sau dublustrat) mai groase ca să se asigure rezerva de electrolit necesară unor descărcări profunde;

— înălțimi mai mari pentru a se putea utiliza plăci de suprafețe corespunzătoare unor capacități mai ridicate și pentru o rezervă mai pronunțată de electrolit deasupra nivelului plăcilor electrod;

— pentru utilizările antideflagrante se impun constructiv, măsuri care să împiedice provocarea incendiilor sau a unor explozii în timpul exploatării.

● *Acumulatoare destinate unor utilizări staționare* sînt, istoric, cele mai vechi în fabricația industrială și au domeniul cel mai larg de capacități (27 Ah—

12000 Ah). Exploatate static, în încăperi separate, au o construcție mai robustă, pentru a putea acoperi o durată de exploatare de 15—30 ani. În general, ele constituie unități de rezervă, care lucrează la tensiunea rețelei (220—400 V) și intervin în cazul întreruperilor de curent pentru alimentarea unor consumatori de „foc continuu" cum sînt: centralele telefonice, iluminatul de siguranță în sălile chirurgicale, de spectacol ș.a.; circuitele de comandă și de manevră din centralele electrice sau punctele de transformare; centrele de calcul cu depozite importante de date în memorii, sistemele de comandă și de răcire din centralele atomo-electrice.

În raport cu importanța acestor utilizări se impun soluții care să confere o fiabilitate corespunzătoare:

— plăci electrod robuste și rezistente chimic și mecanic pentru toată perioada de utilizare: grosimea lor este cuprinsă între 5 și 15 mm și au o construcție specifică;

— aliaje rezistente la coroziune;

— o mai mare rezervă de electrolit;

— vase container din materiale rezistente la îmbătrînire, rezistente la seism sau construcții antiseimice; se preferă materialele transparente pentru vizualizarea nivelului de electrolit sau în caz contrar cu indicatoare de nivel;

— în medii cu pericol de explozie se folosesc construcții închise cu dopuri antideflagrante;

— pentru reducerea curenților de fugă se folosesc sisteme de izolare față de paviment.

● *Mini și microacumulatoare pentru aparatura portabilă*, în construcție etanșă, înlocuiesc mai eficient și cu fiabilitate mărită elementele primare. Gama de capacități este cuprinsă între 0,05 Ah și 15 Ah, iar forma lor este cilindrică (cu electrozi pastilă sau spiralați) pentru interschimbabilitatea elementelor primare, sau prismatică (cu electrozi placă) pentru elementele cu grad de utilizare mărit al volumului disponibil la aparatura pe care o alimentează. Acest tip de acumulator, cu costuri inițiale mult superioare celor ale surselor primare, devine competitiv prin numărul mare de cicluri funcționale (200—2000).

● *Acumulatoare destinate electromobilului*

Din rîndul acumulatoarelor convenționale nu au putut fi selectate tipuri care să poată asigura vitezele obișnuite și un parcurs mediu, între două încărcări, satisfăcător. Ar fi nevoie de un salt de la 45 Wh/kg la 75—80 Wh/kg ca să poată satisface exigențele electromobilului citadin.

1.3. ACUMULATOARE ACIDE

Criterii de clasificare și particularități

Se numește generic acumulator acid o sursă secundară compusă dintr-unul sau mai mulți conductori de ordinul întîi (electrozi) asociați cu un electrod de ordinul doi (electrolit) constînd dintr-o soluție apoasă acidă.

Acumulatorul alcalin este tot o sursă secundară, cu electrozii imersați într-o soluție apoasă (electrolit) de natură alcalină.

Și acumulatoarele acide și cele alcaline, considerate datorită vechimii lor acumulatoare de tradiție, constituie sistemele convenționale.

Ca să se poată satisface exigențele legate de alimentarea autonomă cu energie electrică ale unor noi domenii de utilizare, acumulatoarele la rîndul lor s-au modernizat, și-au îmbunătățit performanțele funcționale, și-au redus treptat consumurile specifice, adaptîndu-se dinamicii progresului din tehnica modernă.

Specificul acestor acumulatoare și evoluția lor în timp, respectiv dinamica parametrilor tehnico-economici ca și limitele posibile în cadrul fiecărui sistem vor fi prezentate succint în capitolele care urmează.

Se poate afirma că acumulatoarele acide practic sînt toate axate pe electrozi de plumb asociați cu o soluție apoasă de acid sulfuric.

Încercările de a folosi alături de catodul de PbO_2 și alți anozi (Zn, Cu, Co, Cd) s-au dovedit neviabile sau au rămas doar la nivel de pile primare cu performanțe mai mult sau mai puțin satisfăcătoare. Pilele $Cd/H_2SO_4/PbO_2$ și sistemele $Zn/H_2SO_4/PbO_2$ au forțe electromotoare de 2,4, respectiv 2,6 V și tensiuni de lucru de ordinul a 1,8—2,4 V. Ele pot debita curenți mari sub palier de tensiune constantă, dar se amorsează numai înainte de utilizare, altfel și Cd și Zn se degradează rapid în prezența electrolitului. În stare uscată se conservă bine și au costuri relativ scăzute, în comparație cu alte pile, dar raportate la un acumulator, cu sute de cicluri funcționale, costurile sînt mult mai ridicate.

Acumulatorul Cu/H_2SO_4, $CuSO_4/PbO_2$ are o forță electromotoare de circa 1,35 V, se utilizează într-o construcție specială (plăci bipolare) și are singurul mare avantaj că se poate încărca și descărca rapid (15—20 min).

Sistemul $Pb/H_2SO_4/PbO_2$, îmbunătățit și modernizat, în cei aproape 150 ani de existență continuă să se mențină în fruntea fabricațiilor de acumulatoare electrice. De aceea, în continuare, prin acumulatorul acid vom înțelege acumulatorul acid cu electrozi de plumb, respectiv cu anozi de plumb spongios și catozi de bioxid de plumb.

1.3.1. REACȚIA DE BAZĂ. TRANSFORMĂRI ENERGETICE

Într-o conversie electrochimică entalpia liberă de reacție se transformă în energie electrică conform relației (1.1), unde n este numărul de sarcini purtate de ioni; F — constanta lui Faraday pentru care se utilizează în cuprinsul cărții valorile: — 96487 C/mol; — 1610 A. min; — 26,8 Ah. — 23,06kcal/V; E — tensiunea electromotoare [V].

În condiții standard relația devine $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, de unde:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF},$$

în care G° rezultă din (1.7) ca o sumă algebrică a entalpiilor și entropiilor participanților, respectiv reactanților, din transformare.

Pentru sistemul $Pb/H_2SO_4/PbO_2$, la anod are loc reacția:

$$Pb + H_2SO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4 + H^+ + 2e^-. \qquad (1.45)$$

Suma energiei libere de reacție este:

$$G^\circ = -16{,}55 \text{ kcal/mol} = -69278 \text{ J/mol.}$$

Potențialul standard al anodului este:

$$E^\circ(-) = -\frac{-69278}{2 \cdot 96487} = 0{,}359 \text{ V.}$$

La catod:

$$PbO_2 + H_2SO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1.46)$$

Energia liberă de reacție este:

$$G^\circ = 77{,}59 \text{ kcal/mol} = 324792 \text{ J/mol;}$$

$$E^\circ(+) = -\frac{324792}{2.96487} = -1{,}683 \text{ V.}$$

Pentru reacția globală:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4^- + 2H \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \qquad (1.47)$$

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^0_{PbSO_4} + 2\Delta G^0_{H_2O} - \Delta G^0_{PbO_2} - 2\Delta G^0_{H_2SO_4} =$$

$$= -2 \cdot 193{,}89 - 2 \cdot 56{,}69 + 52{,}34 + 2 \cdot 177{,}34 =$$

$$= -94{,}14 \text{ kcal/mol} = -39\,4070 \text{ J/mol;}$$

$$E^\circ = -\frac{-394070}{2 \cdot 96487} = 2{,}042 \text{ V.}$$

Dacă funcționarea acumulatorului nu se desfășoară în condiții standard, ci la o anumită concentrație, forța electromotoare E se calculează pentru concentrația respectivă:

$$E = \left(0{,}359 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^+_H}{a_{\bar{H}_2SO_4}}\right) - \left(-1{,}683 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^{3+}_H a_{\bar{H}_2SO_4}}{a^2_{H_2O}}\right),$$

$$\text{sau: } E = 2{,}042 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H_2SO_4^-}} \frac{a^2_{H_2O}}{a^3_{H^+}\, a_{H_2SO_4}}\right) =$$

$$= 2{,}042 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H^+}\, a_{\bar{H}_2SO_4}}\right)^2 = 2{,}042 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H^+}\, a_{\bar{H}_2SO_4}} \qquad (1.48)$$

Pentru o concentrație 9N (sau 35%) respectiv 1,260 g/cm³, forța electromotoare are valoare de aproximativ 2,1 V.

În tabelul 1.7, pentru concentrații cuprinse între 0,1 N și 10 N se poate vedea că tensiunea crește continuu. De remarcat valorile apropiate pentru forța electromotoare calculată și cea determinată experimental.

Tensiunea electromotoare, la o densitate constantă a electrolitului, variază cu temperatura, însă în limite mai strînse.

Tabelul 1.7

Creșterea forței electromotoare cu concentrația electrolitului la acumulatoarele acide (t = 25° C)

Concentrația de H_2SO_4			Forța electromotoare	
[%]	N echiv. [g/l]	Densitatea [g/cm³]	rezultată din calcul	determinată experimental
0,5	0,1	1,003	1,763	1,765
1,0	0,2	1,006	1,797	1,799
2,0	0,4	1,013	1,832	1,832
5,0	1,05	1,033	1,882	1,881
10,0	2,18	1,067	1,928	1,930
15,0	3,37	1,102	1,961	1,963
20,0	4,65	1,140	1,995	1,997
25,0	6,02	1,179	2,030	2,032
30,0	7,46	1,219	2,067	2,069
35,0	9,00	1,260	2,107	2,114
40,0	10,64	1,303	2,149	2,155

Pentru calculul variației forței electromotoare cu temperatura se pleacă de la entropia reacției, la presiune constantă.

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{4{,}186\ \Delta S^\circ}{n\ \mathrm{F}}, \qquad (1.49)$$

în care variația entropiei standard se exprimă în cal/grad.

ΔS° este suma entropiilor standard ale componentelor care participă la reacție, respectiv:

$$\Delta S^\circ = 2\,S^0_{PbSO_4} + 2\,S^0_{H_2O} - S^0_{Pb} - S^\circ_{PbO_2} - 2(S^0_{HSO_4^-} + S^0_{H^+}) =$$

$$= 2\,S^0_{PbSO_4} + 2\,S^0_{H_2O} - (S^0_{Pb} + S^0_{PbO_2} + 2\,S^0_{H_2SO_4}) =$$

$$= 2 \cdot 35{,}2 + 2 \cdot 16{,}72 - (15{,}5 + 18{,}3 + 2 \cdot 4 \cdot 1) = 61{,}84 \text{ cal/g}.$$

(Pentru valorile entropiilor standard — vezi anexa)

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{4{,}186 \cdot 61{,}84}{2 \cdot 96494} = 0{,}00134 \text{ V/grad}.$$

În tabelul 1.8 s-a înscris variația tensiunii cu temperatura pentru electrolitul de 1,28 g/cm³.

Tabelul 1.8

Variația tensiunii cu temperatura la un element cu electrolit de 1,28 g/cm³

Temperautra [°C]	Tensiunea [V]	Temperatura [°C]	Tensiunea [V]
+40	2,145	−10	2,079
+35	2,138	−20	2,066
+30	2,131	−30	2,053
+25	2,124	−40	2,040
+20	2,117	−50	2,026
+10	2,104	−60	2,013
0	2,041	−70	2,000

Din reacția globală (1.47) rezultă cantitatea de masă activă capabilă să furnizeze 2 · 96 494 C, respectiv 2 · 26,8 Ah.

$$Pb + PbO_2 + 2H^+ + 2\,HSO_4^- \rightarrow 2\,PbSO_4 + 2H_2O$$

$$207{,}2 + 239{,}2 + 2 + 2 \cdot 97{,}06 \rightarrow 606{,}52 + 36$$

Deci, 642,52 g angajate în reacție produc 2 · 26,8 Ah.

Un singur gram de masă activă poate debita (teoretic): $\frac{53{,}6}{642{,}52} =$ = 0,0834 Ah.

Pentru o tensiune medie de 2 V/element, energia specifică (teoretică) este: 0,0834 · 2 = 0,167 Wh/g.

Pentru o tensiune medie de 1,93 V/element, energia specifică este: 0,0834 · · 1,93 = 0,161 Wh/g.

Se consideră că la descărcări lente, pentru electroliți cu densitatea 1,30 g/cm³, tensiunea medie este 2,1 V și rezultă o valoare maximă pentru energia teoretică: 0,0834 · 2,1 = 0,175 Wh/g.

Energia specifică se raportează în general la kilogram masă și valorile respective vor fi de 161, 167 respectiv 175 Wh/kg.

În realitate, energia specifică este mult mai redusă (15—45 Wh/kg) datorită faptului că în practică un element de acumulator nu se poate realiza numai din electrozii ideali și acidul sulfuric monohidrat. El conține alături de componentele active, care iau parte la reacție, și elemente pasive strict necesare (cuve, capace, membrane separatoare, conexiuni, apă pentru diluție) care, însumate, reduc mult valoarea energiei specifice.

Prin utilizarea unor materiale mai ușoare pentru componentele pasive și prin modernizări de electrozi s-au realizat energii specifice de 50 Wh/kg și în perspectivă se tinde spre valori de 65—70 Wh/kg.

1.3.2. PARAMETRI SPECIFICI

Tensiunea pe element

Forța electromotoare a unui acumulator în condiții date (concentrație de electrolit și temperatură) este numeric egală cu tensiunea de la borne, măsurată în circuit deschis, în aceleași condiții.

La descărcare, acumulatorul debitează un curent electric care depinde de mărimea rezistenței totale a circuitului electric. Acest curent traversînd și acumulatorul rezultă o cădere de tensiune proporțională cu valoarea rezistenței interne (în care rezistența de polarizare crește cu intensitatea lui):

$$\Delta U = IR_i. \tag{1.50}$$

Tensiunea la borne este:

$$U_d = E - \Delta U = E - IR_i. \tag{1.51}$$

Pe măsură ce acumulatorul se descarcă, se depune pe suprafața plăcilor electrod un strat de $PbSO_4$ a cărui grosime crește treptat. Sulfatul de plumb fiind rău conductor contribuie la creșterea componentei ohmice a rezistenței interne. Și reducerea densității electrolitului are ca efect micșorarea tensiunii la borne prin creșterea rezistenței interne și diminuarea valorii lui E. În procesul de descărcare [v. relația (1.47)] acidul sulfuric intervine direct. Pentru fiecare amper-oră se consumă 3,65 g H_2SO_4 și se produc 0,67 g apă și acest fapt contribuie la micșorarea densității electrolitului de la 1,28 $\pm$ 0,01 g/cm^3, în stare încărcată, la 1,03 $\pm$ 0,01 g/cm^3 în stare descărcată.

În raport de electrodul de cadmiu, ca electrod de referință, valoarea potențialelor de electrod (stabilită empiric) în funcție de densitatea electrolitului, este aproximativ:

$$E_c = 1{,}20 + 0{,}8\ p, \tag{1.52}$$

$$E_a = 0{,}36 - 0{,}2\ p. \tag{1.53}$$

Diferența de potențial:

$$E = E_c - E_a = 0{,}84 + p \tag{1.54}$$

are de asemenea o variație lineară cu densitatea.

În stare încărcată (pentru $p = 1{,}28$ g/cm^3):

$E = 0{,}84 + 1{,}28 = 2{,}12$ V, iar în stare descărcată ($p = 1{,}03$ g/cm^3): $E = 0{,}84 + 1{,}03 = 1{,}87$ V.

Tensiunea electrmotoare variază însă și cu temperatura (v. tabelul 1.8) și modifică sensibil tensiunea la borne.

Valoarea lui U la descărcare este mai mică decît tensiunea electromotoare E din cauza căderii de tensiune pe rezistența internă (ΔU).

În regimuri de descărcare lentă se limitează tensiunea în stare descărcată la 1,75—1,80 V/element, cînd densitatea electrolitului este aproximativ 1,03 $\pm$ 0,01 g/cm^3 și electrozii sînt sulfatați. Sub această valoare cristalele de sulfat se măresc și conversia lor, la încărcare, în Pb, respectiv PbO_2 se face

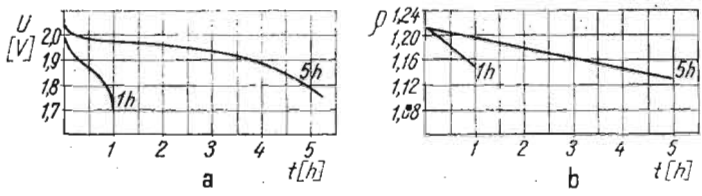


Fig. 1.7. Variația tensiunii unui element (*a*) și a densității electrolitului (*b*) la descărcări de 1 h și 5 h.

mai greu și în unele cazuri numai parțial, echivalînd cu o pierdere cronică de capacitate.

Pentru regimuri rapide, tensiunea de prag inferior poate scădea sub această valoare, fără ca densitatea electrolitului să fi atins 1,03 g/cm³ datorită valorii mai mari a lui ΔU.

În figura 1.7 s-a ilustrat variația tensiunii în regim de 5 h (relativ lent) și în regim de 1 h (relativ rapid), iar în figura 1.7, *b* variația densității electrolituli în aceleași regimuri de descărcare.

Variația tensiunii și tensiunea limită de oprire în diferite regimuri de descărcare sînt ilustrate în figura 1.8.

Cu cît regimul de descărcare este mai lent, se transformă o mai mare cantitate de acid monohidrat în sulfat de plumb și în apă, iar densitatea scade sub limita admisibilă. De aceea descărcarea se oprește la o tensiune de prag mai înaltă.

La încărcare, din contră, tensiunea la borne este mai mare decît tensiunea electromotoare a elementului pentru concentrația și temperatura respectivă. Căderea de tensiune pe element depinde de valoarea curentului de încărcare și de rezistența internă a elementului în stadiul respectiv de încărcare:

$$U_i = E + \Delta U. \tag{1.55}$$

Cu cît valoarea curentului de încărcare este mai ridicată cu atît ΔU este mai mare și U_i crește în aceeași măsură. Numai o parte din energie se consumă în conversia chimică a electrozilor și peste valoarea 2,3 V/element apare fenomenul de electroliză a apei și se degajă, la anod hidrogen, iar la catod oxigen. De aceea se recomandă, la începutul încărcării curenți mai mari, și după ce s-a atins o valoare a tensiunii de 2,30 — 2,35 V/element

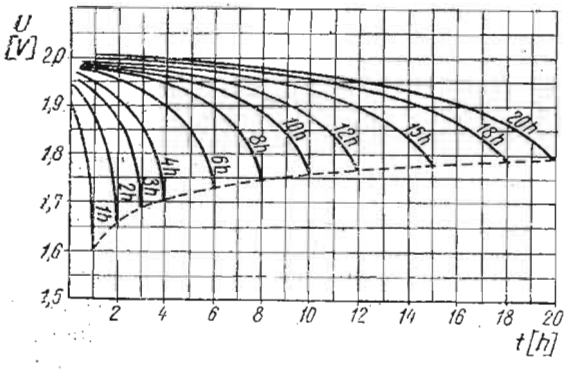


Fig. 1.8. Variația tensiunii de descărcare pentru diferite regimuri.

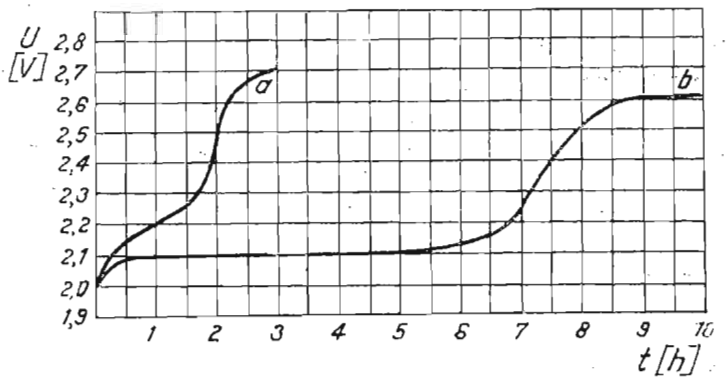


Fig. 1.9. Variația tensiunii de încărcare în regim de 3 h (*a*), respectiv 10h (*b*).

se reduce curentul la jumătate (pentru o a doua treaptă de încărcare) și chiar la sfert (dacă se impune și o a treia treaptă).

Figura 1.9 reprezintă variația tensiunii de încărcare în trei ore (*a*), respectiv 10 h (*b*). La un regim de încărcare lentă, după 7,3 h tensiunea ajunge la 2,3 V/element fără nici o degajare de gaze, deci fără consum inutil de energie electrică; la încărcarea rapidă (curba *a*) după circa 1,5 h tensiunea crește la peste 2,3 V/element, începe electroliza apei și după 3 h se depășește chiar tensiunea de 2,7 V/element, valoarea lui U este exagerat de mare și sub efectul Joule temperatura electrolitului crește progresiv. Acest efect este cu atît mai pronunțat cu cît rezistența internă este mai mare în stare profund descărcată (electrozi sulfatați) și electroliza electrolitului începe chiar din primul moment al încărcării. În asemenea cazuri încărcarea este neînsemnată sau chiar nulă, în regim de curenți mari. De aceea se recomandă, pentru acumulatoarele sulfatate, regimuri de încărcare ușoare și prelungite.

Cu cît temperatura de încărcare este mai ridicată cu atît difuziunea crește și se micșorează rezistența electrolitului, iar tensiunea la borne scade.

În figura 1.10 se vede că pentru curenți de încărcare mari tensiunea la borne este cu atît mai înaltă cu cît temperatura electrolitului este mai joasă.

Tensiunea la borne de 2,3 V/element se atinge cu circa 1 h mai repede la 5°C decît la 38°C, iar după 6 h de încărcare în primul caz tensiunea a crescut la 2,7 V/element și numai 2,48 V/element pentru electrolit cu temperatura 38°C (aceste temperaturi se păstrează constante prin răcirea electrolitului, altfel, pe măsura încărcării, temperatura crește depășind limitele impuse de integritatea membranelor separatoare).

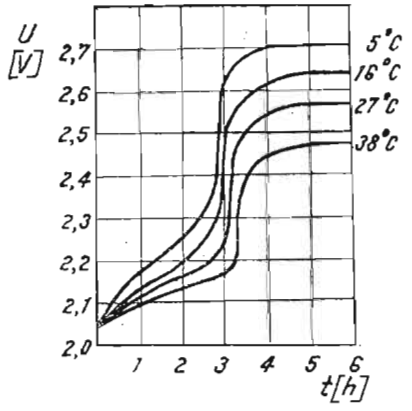


Fig. 1.10. Variația tensiunii de încărcare cu temperatura pentru regimuri rapide (curenți mari)

În figura 1.11 s-a ilustrat variația tensiunii de încărcare la diferite temperaturi constante ale electrolitului.

După întreruperea încărcării, electroliza încetează, electrozii se depolarizează, căderea de tensiune internă se reduce total, iar tensiunea la borne ia valoarea diferenței de potențial corespunzătoare concentrației și temperaturii electrolitului (v. fig. 1.12).

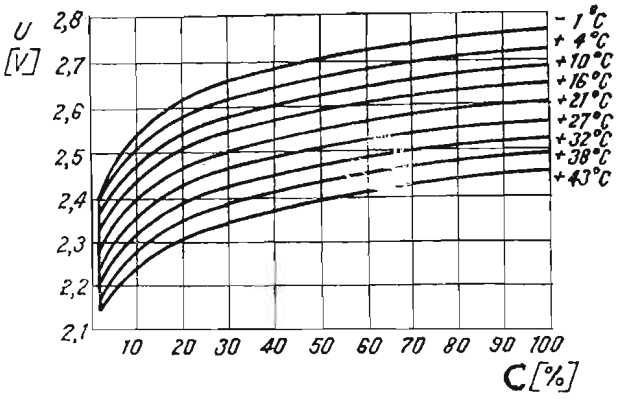


Fig. 1.11. Variația tensiunii în funcție de starea de încărcare, pentru diferite temperaturi

Rezistența internă

Și la acumulatorul acid rezistența internă este o sumă de trei componente (v. § 1.2.6):

— rezistența ohmică propriu-zisă sau impedanța, dacă se ia în considerare și efectul capacitiv al plăcilor electrod cu membranele separatoare interpuse. Valoarea ei depinde de geometria acumulatorului (suprafața și numărul electrozilor, distanța dintre electrozi, grosimea și porozitatea membranelor separatoare), de starea de încărcare, densitatea și temperatura electrolitului.

— polarizarea de activare reprezintă o limitare a transferului de sarcini la curenți mici, cînd o parte din ioni nu au energia necesară depășirii barierei de potențial.

— polarizarea de concentrație se datorește unei epuizări a ionilor în imediata vecinătate a electrozilor, la curenți mari, creîndu-se un potențial de concentrație opus potențialului de electrod.

La temperaturi joase impedanța ohmică este preponderentă, la curenți mici polarizarea de activare, iar la curenți mari polarizarea de concentrație. Pentru regimuri normale cele trei componente constituie în practică o unitate, denumită rezistență internă. Valoarea rezistenței interne depinde de numeroși factori: concentrația și temperatura electrolitului, starea de încărcare, grosimea, suprafața, porozitatea și numărul plăcilor electrod, natura, porozitatea și grosimea membranelor separatoare, secțiunea, lungimea și temperatura legăturilor de înseriere. Ea nu poate rezulta dintr-o formulă de calcul ci se stabilește experimental pe tipuri constructive de electrozi pentru întreaga extensie de capacități. Aceste valori, stabilite statistic, sînt valabile pentru

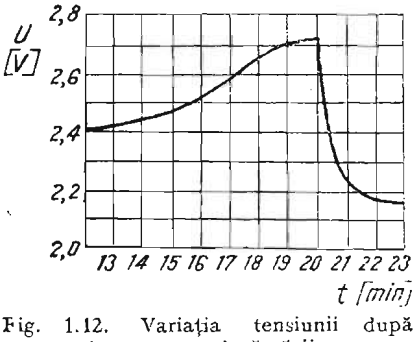


Fig. 1.12. Variația tensiunii după întreruperea încărcării.

o anumită fabricație, pentru un anumit nivel tehnologic și pentru tipuri constructive determinate. Modernizările de electrozi, de membrane separatoare, mărirea sau reducerea distanțelor dintre electrozi, modificarea concentrației electrolitului, implică reconsiderări ale rezistenței interne prin noi determinări experimentale.

În tabelul 1.9 s-au înscris valorile aproximative ale rezistenței interne pentru acumulatoarele auto, cu plăci pastate, de diferite capacități. În tabelele 1.10 și 1.11 s-au înscris, tot în funcție de capacități, rezistențele interne pentru acumulatoare cu plăci tubulare, respectiv de mare suprafață, tip Planté (valori informative).

Pentru a găsi valoarea rezistenței unui acumulator de capacitatea respectivă cu 3 sau 6 celule (respectiv 6 sau 12 V) se multiplică valoarea din tabel cu 3 sau cu 6. Rezistența capacităților intermediare se poate afla prin interpolare.

Rezistența internă exprimată în miliohmi pentru elemente de acumulator cu plăci pozitive tubulare și negative pastate, în stare încărcată, la 25°C este inscrisă în tabelul 1.10. Pentru legarea în paralel a n elemente de capacitate egală, rezistența se micșorează de n ori, iar la legarea în serie se multiplică cu numărul elementelor înseriate.

Pentru capacități intermediare rezistența interioară se calculează prin interpolare.

Tabelul 1.9

Rezistența internă pentru acumulatoare auto (2V) cu plăci pastate, în stare încărcată, cu electrolit de 1,28 g/cm³ la 25° C [mΩ]

Tipul de acumulator	Rezistența internă pentru elemente de capacități exprimate în Ah						
	35	45	55	65	100	150	200
Cu legături aparente (generația I)	4,2	3,3	2,7	2,3	1,5	1,0	0,75
Cu legături îngropate (generația II)	3,4	2,7	2,3	1,8	1,2	0,8	0,60
Cu legături prin pereți (generația III)	2,8	2,2	1,8	1,5	1,0	0,67	0,50

Tabelul 1.10

Rezistența internă [mΩ] pentru elemente de acumulator cu plăci pozitive tubulare și negative pastate, în stare încărcată, la 25° C

Familia de acumulatoare	Rezistența internă pentru elemente de capacități exprimate în Ah							
	50	100	150	300	500	1000	1500	2000
Acumulatoare de tracțiune cu electrolit de 1,26 g/cm³	4	2	1,33	0,67	0,4	0,2	0,13	0,1
Idem, pentru utilizări staționare cu electrolit de 1,24 g/cm³	7	3,5	2,34	1,17	0,7	0,35	0,23	0,175

Tabelul 1.11

Rezistența internă a elementelor staționare cu plăci pozitive de mare suprafață și plăci negative tip sac, cu electrolit de 1,24 g/cm³ la 25° C

Tipul de elemnt	Capacitatea [Ah]	Rezistența internă [mΩ]	Tipul de element	Capacitatea [Ah]	Rezistența internă [mΩ]
L_1	36	6	L_{40}	1440	0,15
L_4	144	1,5	L_{60}	2160	0,10
L_8	288	0,75	L_{80}	2880	0,075
L_{10}	360	0,60	L_{100}	3600	0,060
L_{20}	720	0,30	L_{120}	4320	0,050

Rezistența internă se modifică cu starea de încărcare iar, la o încărcare dată cu vechimea în exploatare. Un acumulator își modifică în timp, pe măsura îmbătrînirii, capacitatea efectivă și odată cu ea și rezistența internă. De aceea, pentru utilizări în care este necesar să se cunoască rezistența efectivă a circuitului, se determină experimental rezistența internă a acumulatorului.

Măsurarea rezistenlei interne în curent continuu dă valori mai apropiate celor întîlnite în exploatarea acumulatoarelor pentru că include și componenta de polarizare.

Fie E_0 — tensiunea acumulatorului în circuit deschis (în gol), E — tensiunea continuă cu care se alimentează din exterior ($E - E_0$), iar I — curentul măsurat în circuit. Rezistența întregului circuit este:

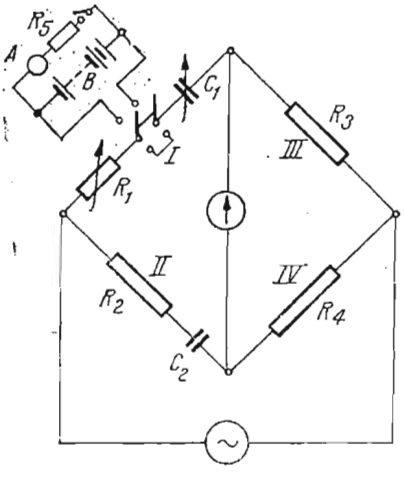


Fig. 1.13. Măsurarea rezistenței interne a unui acumulator în curent alternativ.

$$r = \frac{E - E_0}{I}. \qquad (1.56)$$

Cum rezistența conductoarelor de legătură (mai ales la secțiuni reduse și lungimi relativ mari) însumată cu ce a ampermetrului este de un ordin de mărime apropiat de cea a acumulatorului (în special la capacități mici) se impune determinarea acestor rezistențe auxiliare (r_a). Rezistența internă va avea valoarea:

$$r_i = r - r_a. \qquad (1.57)$$

Cînd se urmărește determinarea componentei ohmice (a impedanței propriu-zise) care devine preponderentă la temperaturi joase, rezistența electrică a acumulatorului se măsoară în curent alternativ. Se recomandă pentru aceasta montajul în punte (v. fig. 1.13).

Acumulatorul trebuie împiedicat să se descarce pe circuitul punții și în acest scop se recurge la soluțiile:

— se leagă două acumulatoare de aceeași capacitate și stare de încărcare, în opoziție și se determină rezistența lor însumată;

— se leagă în serie cu acumulatorul două condensatoare; soluția este mai ușor de realizat și conferă o mai mare precizie.

În figura 1.13 s-a ilustrat această soluție. Condensatorul C_1 (plasat în brațul I al punții) este variabil, pentru compensarea componentei capacitive a bateriei, iar condensatorul C_2, de valoare cunoscută este fix. Rezistențele R_3 și R_4 sînt de valori egale, R_2 este o rezistență fixă de valoare mică și R_1 o rezistență variabilă, neinductivă, cu care se pot realiza valori de ordinul de mărime al rezistenței acumulatoarelor supuse măsurării.

Cînd se realizează echilibrul punții se pot scrie relațiile:

$$R_2R_3 = R_1R_4, \tag{1.58}$$

$$C_2R_4 = C_1R_3. \tag{1.59}$$

Din acestea rezultă:

$$R_1C_1 = R_2C_2, \tag{1.60}$$

$$R_1 = \frac{R_2C_2}{C_1}, \tag{1.61}$$

Prin introducerea bateriei în brațul I, la echilibru se obține:

$$R_1 + r_i = \frac{R_2C_2}{C_1}, \tag{1.62}$$

R_1 fiind determinat dintr-o măsurare anterioară rezultă prin diferență valoarea lui r_i. Se subliniază că valoarea lui C_1 este diferită în cele două măsurări.

Pentru a se putea măsura valoarea rezistenței acumulatorului în diferite stadii de încărcare, el se poate descărca progresiv pe rezistența R_5. Cunoscînd valoarea curentului de descărcare și timpul, se poate stabili gradul de încărcare al acumulatorului pentru care se măsoară rezistența internă.

Capacitatea

Un acumulator acid cu electrozi de plumb nu are o capacitate constantă, independentă de regimul de încărcare, respectiv descărcare. Capacitatea de referință, denumită și capacitatea nominală a tipului respectiv, este capacitatea funcțională pentru care acumulatorul a fost proiectat și care refăcută ciclic, asigură durata funcțională prevăzută.

La acumulatoarele auto (SLI) capacitatea nominală este de 20 h și se notează cu C_{20}. La un curent constant de valoare $I = \frac{1}{20} C_{20}$ [A], acumulatorul încărcat asigură o funcționare timp de 20 h pînă la tensiunea de oprire.

La acumulatorul de tip staționar, capacitatea nominală este circa de 10 h (respectiv C_{10}), asigurîndu-se o funcționare de minim 10 h sub un curent $I = \frac{1}{10} \cdot C_{10}$ [A] pînă la tensiunea finală.

La acumulatoarele de tracțiune electrică, cu o durată funcțională de aproximativ 5h în intervalul unui schimb de lucru (8h), capacitatea nominală este C_5 [respectiv asigură 5h funcționale sub un curent $I = \frac{1}{5} C_5$ (A)].

Aceste capacități teoretice nu se regăsesc în practica curentă pentru că acumulatorul nu este solicitat numai la curentul nominal. Capacitățile pentru curenți de lucru mult mai mari decît cel nominal, sînt sensibil mai reduse,

în timp ce la curenți sub valoarea celui nominal, durata funcțională este mai ridicată, respectiv capacitatea este mai mare.

Capacitatea efectivă a unui acumulator variază sensibil și cu temperatura. La temperaturi joase, din cauza creșterii rezistenței interne, căderea de tensiune ΔU este mai mare, iar tensiunea limită de oprire se atinge într-un timp mult mai scurt. În figura 1.14 s-a ilustrat dependența capacității de regimul funcțional și de temperatură.

Variația capacității unui acumulator staționar, cu plăci pozitive de mare suprafață și negative tip sac, în funcție de intensitatea curentului de descărcare, este înscrisă în tabelul 1.12.

Pentru acumulatoarele cu plăci pozitive tubulare și negative pastate, variația capacității, în funcție de regim și temperatură, este redată în figura 1.15.

Tabelul 1.12

Variația capacității unui acumulator staționar de 144 Ah (L_4) în raport de valoarea curentului de descărcare

Parametrii	Timpul de descărcare [h]					
	1	2	3	5	8	10
Curentul de descărcare [A]	I_1	I_2	I_3	I_5	I_8	I_{10}
	77	48	36	25	17,5	14,4
Capacitatea la 25°C [Ah]	C_1 77	C_2 96	C_3 108	C_5 125	C_8 140	C_{10} 144
Variația capacității [%]	53	67	75	87	97	100

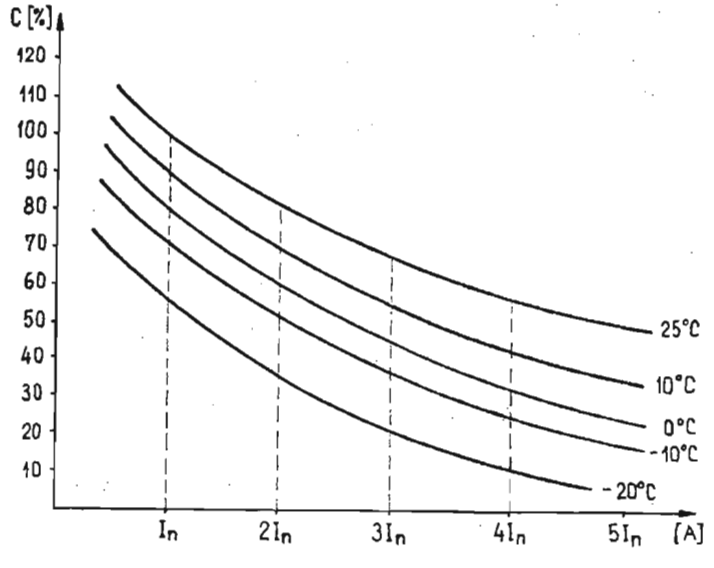


Fig. 1.14. Variația capacității unui acumulator auto (SLI) cu plăci pastate în funcție de temperatură și curentul de descărcare.

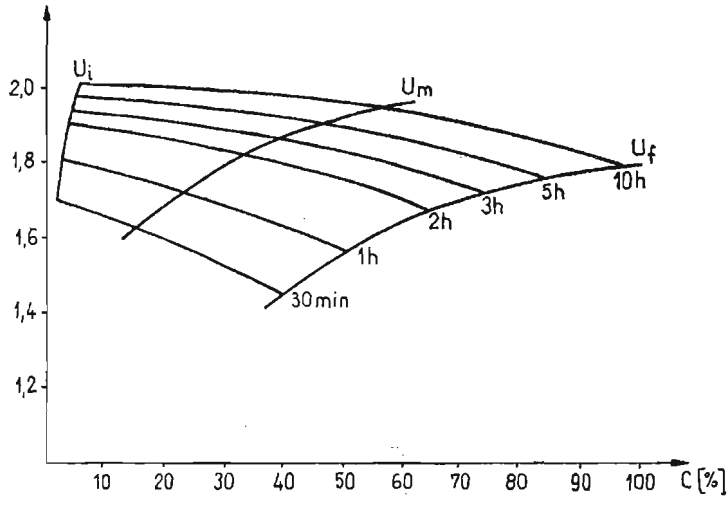


Fig. 1.15. Variația capacității în funcție de regimul de descărcare:
U_i — valoarea tensiunii inițiale, U_m — tensiunea medie,
U_f — tensiunea finală.

Există formule empirice pentru determinarea capacității unui acumulator pentru un anumit regim de descărcare.
Peukert stabilește următoarea formulă:

$$I^n t = k, \tag{1.63}$$

în care n și k sînt două constante care se determină prin efectuarea a două descărcări, una sub un curent I_1 și durata t_1, iar a doua de curent I_2 și durata t_2. Se obține, după logaritmare:

$$\begin{aligned} n\ \ln I_1 + \ln t_1 &= \ln k, \\ n\ \ln I_2 + \ln t_2 &= \ln k. \end{aligned} \tag{1.64}$$

Se recomandă ca I_1 și I_2 să fie valori extreme: mici și respectiv, foarte mari, rezultînd pentru t_1 și t_2 valori mari și respectiv foarte mici. Din (1.63) rezultă:

$$n = \frac{\ln t_2 - \ln t_1}{\ln I_1 - \ln I_2}. \tag{1.65}$$

Dacă se notează cu C valoarea unei capacități cunoscute (capacitatea nominală, de exemplu) și cu C_x, capacitatea necunoscută, corespunzătoare unui curent de descărcare I_x, se poate scrie:

$$I_x^n t_x = I^n t, \text{ de unde } t_x = \left(\frac{I}{I_x}\right)^n t. \tag{1.66}$$

$$\text{Dar } C_x = I_x t_x \text{ respectiv } t_x = \frac{C_x}{I_x}.$$

Din (1.65), înlocuind pe t_x se obținem:

$$C_x = It\left(\frac{I}{I_x}\right)^{n-1} = C\left(\frac{I}{I_x}\right)^{n-1}. \tag{1.67}$$

Se consideră n un indice de calitate al plăcilor electrod și ia valori cuprinse între 1,1 și 1,62. Pentru plăcile pastate și subțiri, destinate acumulatoarelor de demaraj, n are valori mici (1,15—1,21); pentru plăcile de mare suprafață, valori medii (1,30—1,36), iar pentru plăcile tubulare valori mai ridicate (1,45—1,55). La același tip de placă indicele n crește spre valorile mari cu cît numărul plăcilor pe element, respectiv capacitatea este mai mare.

Exemplu de calcul: acumulatorul de demaraj 12—150 are capacitatea nominală 150 Ah, pentru un curent de 7,5 A. Ce capacitate va avea pentru o descărcare cu 90 A?

$$C_x = 150\left(\frac{7,5}{90}\right)^{1,21-1} = 89 \text{ Ah}.$$

Această capacitate corespunde unui timp de descărcare:

$$t_x = \frac{C_x}{I_x} = \frac{89}{90} \simeq 1 \text{ h}.$$

Pentru aproximarea capacității, cînd se cunoaște geometria plăcii pozitive, Drotschmann propune formula:

$$C = 0,087\, nL_H \sqrt{\frac{d}{0,318}}, \tag{1.68}$$

în care: L este lățimea, H — înălțimea și d — grosimea plăcii pozitive exprimate în centimetri și n — numărul plăcilor pozitive/element.
Dacă $n = 1$, rezultă capacitatea plăcii pozitive.
Pentru placa tubulară, grosimea d se înmulțește cu 0,7.

În afară de geometria plăcilor electrod, adică de cantitatea de masă activă, compoziția, porozitatea, procesul de formare, densitatea electrolitului, calitatea membranelor separatoare, influențează capacitatea fără ca această influență să poată fi cuantificată în formule.

Temperatura la care se face descărcarea influențează pozitiv sau negativ capacitatea unui acumulator. Dacă temperatura este mai mare decît cea de referință (T_n) capacitatea crește cu aproximativ 1% pentru fiecare grad de temperatură superior lui T_n, sau scade cu 1% pentru fiecare grad de temperatură mai mică decît T_n. Pentru estimarea capacității unui acumulator acid cu plumb, se face corecția de temperatură. Dacă C_1 este capacitatea unui acumulator, determinată la temperatura T_1, valoarea sa la temperatura de referință, conform relației (1.30) este:

$$C_n = \frac{C_1}{1+\alpha(T_1-T_n)},$$

unde, în cazul acumulatoarelor cu plumb, α are valoarea 0,008 pentru temperaturi cuprinse între 10 și 40°C.

Potențialul de electrod

Ca și densitatea electrolitului, potențialul de electrod este un parametru cu ajutorul căruia se poate aprecia la acumulatorul acid, starea de încărcare. Pentru determinarea acestui potențial, (din motive practice) s-a impus electrodul auxiliar de cadmiu: o tijă de cadmiu (cu diametrul de circa 8 mm) este legată printr-un conductor flexibil de una din bornele voltmetrului. Capătul liber, curățat de stratul de oxizi, se introduce în electrolit, fără contact direct cu electrozii. De cealaltă bornă a voltmetrului se leagă, tot printr-un conductor flexibil, o tijă nichelată (taster) cu care se ating pe rînd electrozii. Citirile, pe o scară potrivită, indică potențialul electrozilor respectivi. Se preferă un voltmetru de c.c. cu zero la mijlocul cadranului, iar măsurătorile se fac numai sub sarcină (în timpul încărcării sau descărcării acumulatorului), fiind nesemnificative în circuit deschis.

La o încărcare completă, la temperatura de 25°C, potențialul plăcilor, față de electrodul de cadmiu este: + 2,5 V — pentru placa pozitivă; — 0,25 V — pentru placa negativă.

Potențialul care marchează sfîrșitul descărcării depinde de regimul de descărcare. La descărcările de capacitate, în regim nominal, tensiunea se limitează la 1,8 V, iar potențialul plăcilor: pozitivele, la + 2,0 V; negativele, la + 0,2 V.

Din valorile potențialului de electrod se pot trage concluzii referitoare la calitatea plăcilor, stadiul de încărcare, respectiv descărcare, elementul deficitar, în cazul unui acumulator policelular.

Dacă la un element potențialul plăcilor pozitive este + 2,1 V, iar al celor negative 0,3 V, tensiunea pe element a atins limita de 1,8 V din cauza plăcilor negative, pozitivele avînd încă o capacitate disponibilă. În cazul unui element la care plăcile pozitive au un potențial de + 1,90 V, iar negativele — 0,10 V, tensiunea limită de 1,8 V s-a atins din cauza grupului de plăci pozitive.

Randamentul

Așa cum s-a arătat la § 1.2.8, randamentul se poate exprima în două moduri:

a — raportul dintre cantitatea de electricitate pe care un acumulator o poate debita, la descărcare, și cea consumată în procesul de încărcare;

b — raportul dintre energia restituită de acumulator și cea consumată la încărcare.

La acumulatorul acid, randamentul capacitiv are valori cuprinse între 80 și 90%, în funcție de tip, regimul de exploatare și vechimea acumulatorului. Verificarea randamentului se face pe un acumulator complet format, după minim trei cicluri de încărcare-descărcare, prin care s-a atins nivelul capacității nominale.

Inversul randamentului capacitiv, adică raportul dintre capacitatea de electricitate consumată la încărcare și cea debitată de acumulator, se numește factor de încărcare. Un acumulator cu randament capacitiv de 83% are un factor de încărcare de 100: 83 = 1,2, respectiv consummă cu 20% mai multă electricitate decît poate debita la descărcare.

Randamentul energetic este mai slab la acumulatorul acid. El este cuprins între 65% și 75% și aceasta se datorează faptului că la încărcare tensiunea medie este sensibil mai mare decît la descărcare, datorită pierderilor de energie pe rezistența internă. Pentru o tensiune medie de 1,95 V la descărcare și una de 2,3 V la încărcare, multiplicînd randamentul capacitiv de 83% cu raportul acestor tensiuni se obține:

$$83 \cdot \frac{1,95}{2,30} = 70,4\%, \text{ și}$$

ilustrează de ce randamentul energetic este mai redus. Se consumă cu circa 30% mai multă energie la încărcare decît poate restitui acumulatorul acid.

Autodescărcarea

Un acumulator acid încărcat, de construcție normală, își pierde treptat capacitatea, se autodescarcă, datorită unor acțiuni galvanice locale între masa activă și suportul său de plumb aliat, între masa activă și electrolitul adiacent suprafeței plăcilor electrod. Sulfatul de plumb, care se depune superficial pe placa electrod, din contactul acesteia cu electrolitul, are tendința să reducă procesul de autodescărcare și constituie un strat protector cu atît mai eficace cu cît densitatea electrolitului este mai ridicată (în stare încărcată, la densitatea electrolitului de 1,28 g/cm^3, sulfatul de plumb este de aproape patru ori mai puțin solubil decît în stare descărcată la 1,1 g/cm^3).

Prezența antimoniului (stibiului) în grila suport de masă activă dă naștere sulfatului de antimoniu care este foarte solubil la concentrațiile ridicate ale electrolitului. Prin dizolvarea sulfatului de antimoniu se creează pori în stratul protector de sulfat de plumb și autodescărcarea progresează. Trebuie subliniat faptul că la concentrații mari ale electrolitului sulfatul de plumb constituie un strat protector împotriva autodescărcării, iar la concentrații mici acest rol îl joacă sulfatul de antimoniu.

Pentru reducerea autodescărcării s-au preconizat aliaje rezistente la coroziune, cu conținut redus sau inexistent de antimoniu. Un rol important îl au aliajele Pb-Ca sau Pb-Se cu adaos de cositor, cupru, arsen ș.a.

Autodescărcarea crește cu temperatura. La valori negative, superioare temperaturii de îngheț, pierderea de capacitate prin autodescărcare este nesemnificativă.

În figura 1.16 s-a trasat curba de autodescărcare în funcție de temperatură, pentru un acumulator nou, complet încărcat.

Așa cum rezultă din diagramă, la temperatura de 30°C pierderea de capacitate, prin autodescărcare, este de circa 1%/zi.

Un aliaj necorespunzător în grătarele suport, masă activă neomogenă provenită dintr-un plumb necorespunzător, electrolit impur, membrane separatoare metalizate sau cu defecte, o întreținere necorespunzătoare (descărcări profunde, încărcări prelungite sub curenți mari, supaîncărcări repetate ș.a) contribuie la creșterea autodescărcării mult peste valorile prescrise în actele normative.

Autodescărcarea se poate calcula cu ajutorul formulei (1.42), în care C_1 este capacitatea obținută prin descărcarea cu I_n, înainte de depozitare, iar

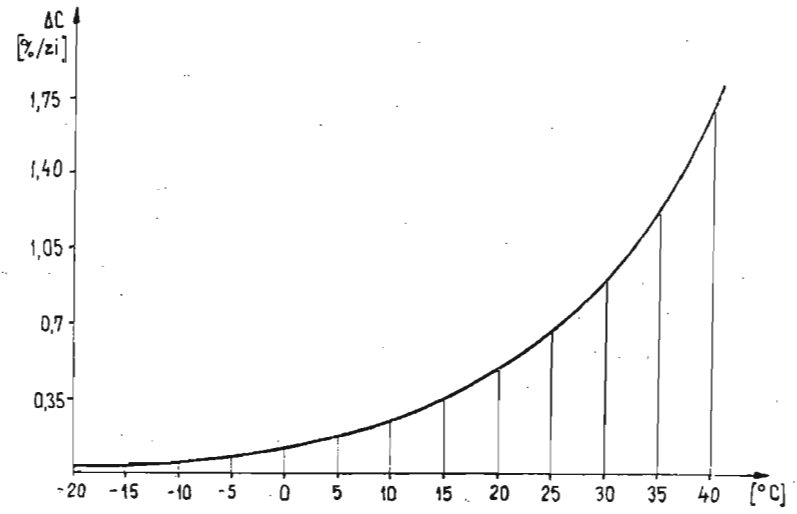


Fig. 1.16. Valoarea medie zilnică a autodescărcării unui acumulator de construcție normală, în funcție de temperatură.

C_2, capacitatea obținută după depozitarea de Z zile la o descărcare cu aceiași I_n.

În primele zile autodescărcarea este mai pronunțată, iar valoarea medie zilnică scade treptat:

— la 3 zile o medie zilnică de circa 2%
— la 6 zile o medie zilnică de circa 1,8%
— la 15 zile o medie zilnică de circa 1,5%
— la 30 zile o medie zilnică de circa 1,0%

Autodescărcarea înseamnă risipă inutilă de energie electrică, importante cheltuieli de întreținere și adeseori numeroase degradări de acumulatoare datorită unei întrețineri necorespunzătoare. Cercetarea în acest domeniu și fabricațiile moderne s-au orientat spre acumulatoare cu întreținere redusă sau fără întreținere, la care audescărcarea, înregistrează chiar la temperatura ambiantă (20°C) valori neglijabile.

Durata funcțională

Capacitatea acumulatoarelor acide cu plumb are o anumită dinamică (v. fig. 1.6): crește în prima treime a duratei de viață, atingînd un maximum, care depășește cu circa 15—20% valoarea nominală a capacității și apoi scade treptat pînă la 80% din valoarea nominală, cînd se consideră epuizată. Durata funcțională se exprimă în cicluri sau în ani. Acumulatoarele cu plăci electrod subțiri, destinate asigurării unor vîrfuri de putere specifice demarajului auto, durează 250—400 cicluri funcționale (2—4 ani); acumulatoarele cu plăci pozitive tubulare și negative pastate, de grosimi mai mari, asigură 1000—1500 cicluri funcționale (5—10 ani), iar acumulatoarele cu plăci pozi-

tive groase (de mare suprafață) și negative tip sac nu au o funcționalitate ciclică, iar durata de viață, exprimată în ani, este mai lungă (15—20 ani). Aceste acumulatoare funcționează ca sisteme de rezervă, în tampon cu sursa de c.c. redresat, alimentată de la rețeaua electrică.

La o funcționare ciclică, cu descărcări profunde, succedate de încărcări complete, durata de viață în ani este mai mică decît cea realizată, cu același tip de acumulator, într-o funcționare tampon, sub încărcare permanentă și descărcări superficiale.

Acumulatoarele pot avea o uzură normală și în acest caz acoperă funcțional durata de viață specifică tipului respectiv, dar pot avea uzuri accelerate datorate unor vicii de tehnologiie sau de exploatare.

Procesele normale sau accidentale care limitează durata de serviciu a unui acumulator sînt în principal următoarele:

a. *Coroziunea grătarului, suportul de masă activă, la electrodul pozitiv*

Din motive tehnologice aliajul Pb-Sb, așa numitul plumb tare, se menține în fabricația acumulatoarelor de circa 100 ani. El posedă proprietăți mecanice care satisfac exigențele proceselor de fabricație (pastare, formare, asamblare); în compoziție preeutectică conferă o bună turnabilitate, are o structură omogenă, o bună rezistență la oxidare și costuri relativ reduse. Din atributele negative ale acestui aliaj se menționează următoarele: rezistența redusă la coroziunea anodică, mai ales pentru valorile ridicate ale potențialului de electrod, fapt care limitează în multe cazuri durata de viață a acumulatorului, mărește autodescărcarea și dă naștere hidrogenului antimoniat (SbH_3), substanță toxică, mai ales cînd exploatarea acumulatoarelor se face în spații închise, prost ventilate.

Potențialul electrodului pozitiv variază în limitele 1,5—2,1 V (față de electrodul de hidrogen), respectiv 1,9—2,5 V (față de Cd ca electrod de referință) și asta duce la o instabilitate termodinamică a aliajului Pb-Sb din suport. S-au încercat aliaje cu adaosuri mici de substanțe care să înlăture aceste neajunsuri și să confere metalului o structură mai fină, de natură să mărească atît rezistența mecanică, cît și rezistența la coroziune.

În cazul unei structuri fine, la suprafața de contact dintre metalul grilei și masa activă, se formează o peliculă densă care îi mărește rezistența la coroziune; la o structură grosieră, pelicula care se formează este poroasă și nu poate opri coroziunea, respectiv degradarea grătarului. În tabelul 1.13 (după M.A. Dasoian) luînd coroziunea relativă a plumbului nealiat 100%, se arată influența diferitelor adaosuri asupra vitezei de coroziune.

Aliajele cu Ag favorizează apariția unei pelicule de β-PbO_2 pe suprafața grătarului, de formație tetragonală, cu dimensiuni mai mici de cristale și cu volum molecular mai mare, constituind o peliculă mult mai densă, continuă și rezistentă la coroziune.

Arsenul, sulful, calciul au efecte similare și sînt mai accesibile pentru producțiile de masă. Din contră, adausuri de zinc, sodiu, magneziu, bismut, sînt nocive și activează coroziunea.

b. *Desprinderea masei active*

Acest fenomen se manifestă în special la electrodul pozitiv și conduce la o degradare prematură a acumulatorului și la scoarea lui din uz. La această desprindere contribuie în bună măsură variațiile de volum ale masei active

Tabelul 1.13

Influența diferitelor adausuri asupra vitezei de coroziune

Coroziunea relativă a plumbului pur	Coroziunea plumbului cu adausuri[%]										
	Sn	Na	Bi	Li	K	Zn	Mg	Cu	S	Ag	Te
100	137	109	122	104	111	116	100	75	73	60	87

din electrod. Între starea încărcată, cînd masa activă este compusă în majoritate din PbO_2, și starea descărcată, cînd sulfatul de plumb este majoritar, are loc a creștere de volum de 1,8 ori. Această creștere și descreștere repetîndu-se ciclic, are efectul înghețului și dezghețului, care macină și rocile tari. Separatorul, și în special separatorul cu împîslitură din fibre de sticlă, constituie o barieră care frînează sau împiedică căderea masei active.

Concentrația electrolitului și condițiile de descărcare (în special în etapa finală) au o mare influență asupra stabilității masei active. Modificarea concentrației electrolitului de la 10 N la 2N mărește durata funcțională a masei active de 8—10 ori, iar creșterea temperaturii, în timpul descărcării poate mări de 1,5—2,5 ori viața acesteia.

Pierderea masei active echivalează cu pierderea progresivă a capacității acumulatorului și de aceea se iau măsuri constructive pentru limitarea acestui proces, prin aceasta mărindu-se durata de viață.

c. *Sulfatarea ireversibilă*

Sulfatarea ireversibilă conduce la o pierdere treptată și nerecuperabilă a capacității plăcilor și în final la o scurtare a vieții acumulatorului. Sulfatul de plumb avînd un volum sensibil mai mare decît masa activă de bază, obturează porii și împiedică electrolitul să vină în contact direct cu substanța de conversie, limitînd astfel capacitatea electrozilor.

Cele mai frecvente cauze ale sulfatării sînt:

— întreținerea necorespunzătoare (încărcări incomplete, descărcări profunde și prelungite, completarea nivelului de electrolit cu acid sulfuric în loc de apă distilată, menținerea timp îndelungat a acumulatorului în stare descărcată);

— autodescărcare exagerată, sub acțiunea unor impurități, sau a unui conținut mărit de stibiu;

— formare inițială insuficientă sau regim de punere în funcțiune necorespunzător;

— prezența unor substanțe tensioactive în electrolit, provenite din masa activă a electrozilor sau levigate din separatoare, care sînt adsorbite de cristalele de sulfat de plumb ale plăcilor negative împiedicînd transformarea acestor cristale în plumb spongios. Faptul că plăcile pozitive sînt mai puțin sulfatate se explică prin oxidarea anodică a acestor substanțe și transformarea lor în apă și CO_2.

d. Degradarea grătarelor pozitive

După o anumită perioadă funcțională se constată o creștere în lungime a nervurilor grătarelor pozitive. S-a presupus că acest fapt este determinat de variațiile mari de volum ale masei active în procesul de descărcare, care ar solicita mecanic grătarul. Existența golurilor între masa activă în expansiune și grătarul suport de masă activă este de natură să infirme această explicație.

Fenomenul este explicat mai plauzibil de apariția stratului de oxizi pe suprafața grătarului. Se creează astfel o peliculă superficială de volum sporit care exercită o forță de întindere asupra metalului. Dacă pelicula nu-i suficient de rezistentă, apar fisuri și chiar exfolieri de natură să activeze coroziunea.

Creșterea grătarului și procesul simultan de coroziune sînt principalele cauze care favorizează degradarea și distrugerea plăcilor pozitive, limitînd viața acumulatoarelor.

Experimental s-a constatat că alungirea grătarului este direct proporțională cu grosimea stratului pelicular; ea descrește însă cînd secțiunea nervurilor crește și cînd se folosesc aliaje cu rezistență mecanică mai mare. Profilul nervurilor grătarului are o influență semnificativă în alungirea acestuia. Cu cît numărul fețelor laterale ale nervurii este mai mare, cu atît alungirea este mai redusă. Nervurile sub formă de cilindru drept au cea mai redusă alungire și faptul este explicabil. Pentru o secțiune dată, poligonul de lungime minimă este cercul și rezultă că forța de întindere peliculară este cu atît mai mică cu cît poligonul de secțiune se apropie de un cerc. În practică, dacă nervurile grătarului nu pot avea secțiune circulară (din motive de aderență a masei active) se recomandă ca fețele laterale să aibă muchiile rotunjite, iar dintre aliajele rezistente la coroziune să se aleagă acele cu rezistență mecanică superioară.

e. Degradarea membranelor separatoare

Membranele separatoare constituie o componentă de mare importanță, ea contribuind direct la creșterea nivelului parametrilor funcționali, la reducerea autodescărcării și la sporirea duratei de viață. Experimental s-a determinat că durata de viață poate crește de la simplu la dublu, la un tip de acumulator cu electrozi de aceeași dimensiune și calitate și cu același electrolit, prin utilizarea unor membrane separatoare cu stabilitate chimică superioară.

Prin degradarea separatorului în timp, datorată supraîncărcărilor care provoacă o oxidare anodică excesivă, datorită presiunii mecanice provocată de creșterea volumului de masă activă, datorită unei temperaturi medii ridicate (în special vara) peste valoarea prescrisă sau datorită metalizării porilor la vehicularea ionilor, apar uneori scurtcircuite între electrozii opuși și în cele mai multe cazuri valori mari de autodescărcare. În această situație durata de viață a acumulatorului se încheie înainte de epuizarea normală a electrozilor.

Toate cauzele semnalate contribuie la reducerea vieții acumulatorului și efectele economice, însumate, au valori importante. Ele pot fi reduse prin utilizarea materialelor de calitate prescrisă, prin acuratețe și disciplină tehnologică și printr-o exploatare și întreținere corespunzătoare. De aceea ponderea cauzelor care contribuie la degradarea acumulatoarelor, respectiv la reducerea duratei de serviciu, se modifică de la un an la altul în raport de

îmbunătățirile tehnologice sau de întreținere. Apariția și generalizarea acumulatorului fără întreținere elimină în bună parte viciile de întreținere și mărește durata medie de exploatare.

În tabelul 1.14 s-au înscris principalele cauze care au limitat durata de serviciu a acumulatoarelor de demaraj auto (SLI) rezultate din analize statistice, prezentate la Battery Council International (1973, 1974 și 1975) pentru anii 1962 și 1970. Informativ, pentru comparativitate, s-a înscris și ponderea defectelor, pentru același tip de acumulatoare, rezultate din datele statistice interne, extrase din eșantioanele returnate.

Tabelul 1.14

Natura defectului	Din datele prezentate la Battery Council International [%]		Din fabricația internă (nivel 1975) [%]
	1962	1970	
Coroziunea grătarelor pozitive	27	32	40
Căderea masei active pozitive	9	4	10
Degradarea plăcilor negative	25	32	10
Defecte de separator	5	4	20
Defecte mecanice	9	7	10
Lipsă de încărcare	10	14	—
Alte defecte	15	7	10

Trebuie precizat că supraîncărcările repetate pot mări sensibil procentul grătarelor pozitive corodate, iar în cazul grătarelor plumb-stibiu migrarea stibiului, spre plăcile negative, le contaminează, sporind numărul defectelor.

1.3.3. DOMENII DE UTILIZARE ȘI CONSTRUCȚII SPECIFICE

În mare, domeniile de utilizare a acumulatorului acid cu plumb au rămas, în ultimii ani, aceleași: demarajul motoarelor de autovehicule, iluminatul și aprinderea, tracțiunea electrică uzinală, în subteran sau pentru agrement, utilizări staționare în unități de siguranță pentru centrale electrice de toate tipurile, pentru circuite de comandă în telefonie, pentru asigurarea alimentării nonstop în centre de calcul cu importante depozite în memorii. În ultimul deceniu, miniacumulatorul etanș de fabricație industrială a fost diversificat pentru a constitui surse de alimentare autonomă pentru o gamă largă de aparatură portabilă, creîndu-se astfel, pentru un domeniu de vîrf, o nouă familie de acumulatoare acide cu plumb.

Criza petrolului și gradul de poluare tot mai ridicat, în centrele urbane aglomerate, au ridicat din nou problema electromobilului echipat cu motoare de c.c. și alimentate din baterii de acumulatoare electrice.

Acumulatorul acid cu plumb a intrat și el în competiție, fără să poată asigura autonomii de parcurs mai mari de 60—80 km. De aceea considerăm că, în perspectivă, electromobilul nu va constitui un nou domeniu de utilizare. La fel, nevoia de a stoca energia electrică disponibilă într-un moment de consum redus sau lipsit de consumatori, cum ar fi:

— energia eoliană în perioada de vînt intens și consum redus;

— energia fotovoltacică produsă în timpul zilei, pentru iluminat nocturn;

— energia disponibilă la nivelul centralelor electrice, în perioadele de consum minim, stocată ar putea constitui rezerve, în așteptare, pentru aplatizarea vîrfurilor din orele de solicitare intensă.

Nici pentru stocajul energiei electrice, acumulatorul acid nu poate constitui o sursă economică și de aceea nu putem considera acest domeniu drept o perspectivă pentru acumulatorul respectiv.

În fabricația curentă, în țară, acumulatorul pentru demarajul autovehiculelor are ponderea cea mai mare (circa 75%), urmează acumulatorul pentru tracțiune (12—14%), acumulatorul destinat utilizărilor staționare (6—7%) și diverse alte acumulatoare (4—7%). De altfel, așa cum reiese din tabelul 1.15, o structură similară are fabricația de acumulatoare și în țările cu tehnică avansată. Ponderea mare a acumulatoarelor de demaraj auto se explică, în parte, prin numărul mare de autovehicule dar și prin faptul că acumulatorul auto are durata de serviciu cea mai redusă și rata de înlocuire cea mai ridicată.

Tabelul 1.15

Structura fabricației de acumulatoare în S.U.A. (1972) și JAPONIA (1973), (conform K.V.Kordesch)

Tipul de acumulator	Fabricația			
	S.U.A.		Japonia	
	[$\times 10^6$$]	[%]	[$\times 10^6$$]	[%]
Demaraj auto (SLI)	662	74	250	76
Pentru motociclete	—	—	20	6
Baterii de tracțiune	82	9	22	7
Baterii staționare	30	3	24	7
Alte acumulatoare	124	14	14	4
TOTAL	898	100	330	100

În tabelul 1.16 s-au înscris, pentru fabricația de acumulatoare auto, din diferiți ani, în S.U.A. și Japonia, procentele afectate vehiculelor noi și respectiv cele pentru înlocuire.

În timp ce în S.U.A. se produc de 3—4 ori mai multe acumulatoare pentru înlocuire, în Japonia raportul este aproape unitar. Aceasta se explică prin

Tabelul 1.16

Fabricația de acumulatoare auto pentru echiparea mașinilor noi și pentru înlocuire (conform K. V. Kordesch)

U.S.A.				Japonia			
Anul	Total (milioane bat.)	din care [%]:		Anul	Total (mii tone plumb)	Din care [%]:	
		pentru mașini noi	pentru înlocuire			pentru mașini noi	pentru înlocuire
1963	41,4	22	78	1966	65	42	58
1967	40,7	26	74	1968	97	45	55
1972	50,4	23,4	76,6	1970	121	47,4	52,6
1973	53,6	24	76	1973	165	50	50

exportul mare de mașini (circa 30% din totalul fabricației) care nu mai necesită acumulatoare de înlocuire și prin faptul că în Statele Unite ale Americi numărul mașinilor noi reprezintă circa 8% din totalul celor aflate în circulație pe cînd în Japonia mașinile noi reprezintă peste 25%.

Ponderea mare de acumulatoare auto, respectiv consumul mare de plumb, pentru rata de înlocuire, ar putea fi reduse substanțial dacă viața medie a acumulatoarelor auto ar crește de la 2 la 4 și chiar la 5 ani.

Modernizarea acestor acumulatoare cu pondere ridicată în structura fabricației, ca și a celorlalte, urmărește: creșterea performanțelor, reducerea consumului de plumb; sporirea duratei de viață.

În acest fel primatul acumulatorului acid cu electrozi de plumb se va păstra și în următoarele două decenii, la aceasta contribuind în mod deosebit eficiența economică.

Acumulatoare auto (SLI)

● *Construcția specifică.* Majoritatea lor o constituie unitățile bloc cu 6 celule, respectiv baterii de 12 V. Unitățile de 3 celule, (baterii de 6 V) asigură momente de pornire mai mici și fabricațiile de automobile tind să le înlocuiască cu baterii de 12 V de capacități mai reduse. Puterea specifică [W/kg] a unei baterii de 6 V reprezintă aproximativ 75% din cea a unei baterii de aceeași greutate, de 12V. Și cum acest fapt are importanță, mai ales în anotimpurile reci, tehnica modernă se orientează spre acumulatorul de 12 V.

Constructiv, acumulatoarele auto, din fabricația internă, aparțin mai multor generații:

a. Acumulatoarele de 6 și 12 V în monobloc de ebonită, etanșe cu capace individuale, cu înserieri aparente (peste capac), considerate generația anilor 1960—1970 (v. fig. 1.17).

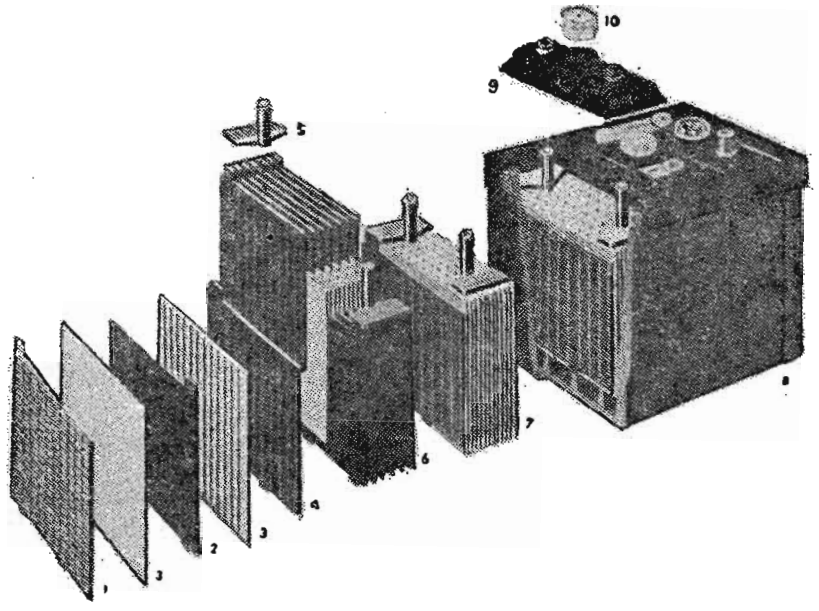


Fig. 1.17. Acumulator cu capace individuale și componentele sale:
1 — grătar; *2* — placă pozitivă; *3* — separator microporos; *4* — placă negativă; *5* — punte asamblare grup; *6* — grup de plăci pozitive; *7* — ansamblu grupuri; *8* — baterie secționată; *9* — capac individual; *10* — bușon (dop) înșurubat.

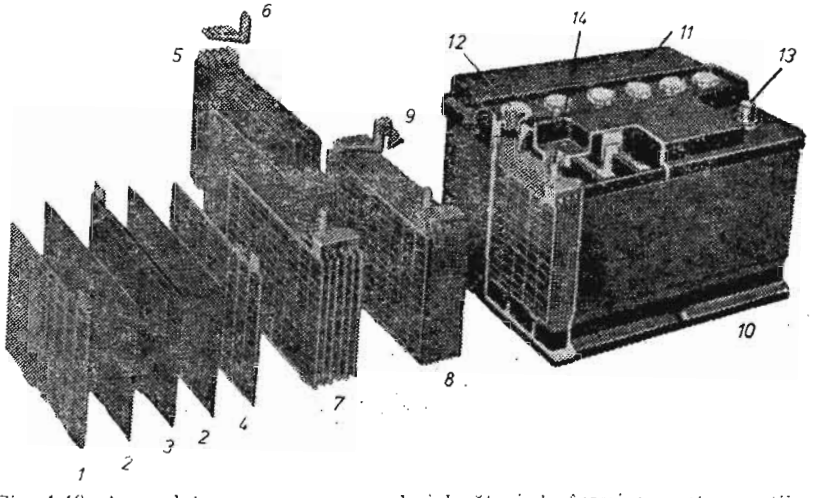


Fig. 1.18. Acumulator cu capac general și legături de înseriere peste pereții despărțitori, și componentele sale:
1 — grătar; *2* — separator microporos; *3* — placă pozitivă; *4* — placă negativă; *5* — grup de plăci pozitive cu puntea respectivă; *(6)* — *7* — grup negativ; *8* — ansamblu grupuri; *9* — legături peste perete; *10* — monobloc; *11* — capac general cu dopuri înșurubate *(12)*; *13* și *14* — borna pozitivă și negativă.

b. Acumulatoare de 12 V, în monobloc de ebonită sau material plastic, cu capace generale, etanşate cu răşini poliuretanice sau epoxidice. Legăturile de înseriere sînt ascunse sub capac şi trec peste pereţii despărţitori ai celulelor. Ele formează generaţia anilor 1970—1980 (v. fig. 1.18.)

c. Acumulatoare de 12 V în carcasă de polipropilenă-copolimer, cu capace generale termoetanşate şi legături de înseriere prin pereţii despărţitori ai celulelor, care constituie, constructiv, generaţia deceniului al nouălea (v. fig. 1.19).

Legăturile de înseriere exterioare formează un traseu electric mai lung, au o rezistenţă electrică, însumată, mai mare şi contribuie sensibil la reducerea tensiunii la borne, în special în regim de pornire. Legăturile sub capac sînt de lungime mai redusă, iar cele prin pereţi sînt şi mai scurte şi odată cu reducerea consumului de plumb asigură un spor de tensiune la solicitările intense.

Figura 1.20 ilustrează cele trei moduri de înseriere, ale celor trei generaţii de acumulatoare auto.

Influenţa acestor tipuri de înseriere asupra căderii de tensiune la bornele bateriei, în funcţie de valoarea curentului debitat, este ilustrată în fig. 1.21.

Pentru o baterie de 12 V — 100 Ah, căderea de tensiune, la o sarcină de 500 A, este de aproape cinci ori mai mare la acumulatorul cu legături peste perete decît la cel prin perete iar la cel cu legături exterioare de aproape opt ori mai mare.

● *Plăcile electrod.* Pentru întreaga gamă de acumulatoare auto se foloseşte un număr restrîns de plăci electrod. La o suprafaţă dată (lăţime şi înălţime), caracterizată printr-o literă simbol, se pot realiza plăci de grosimi

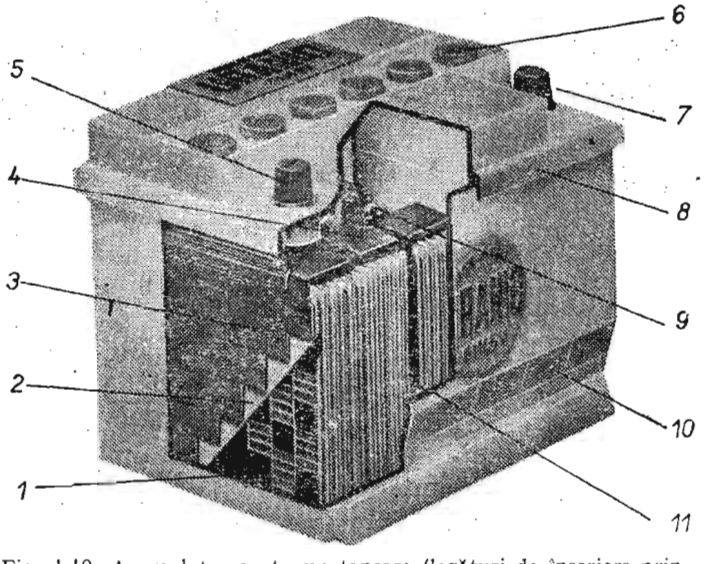
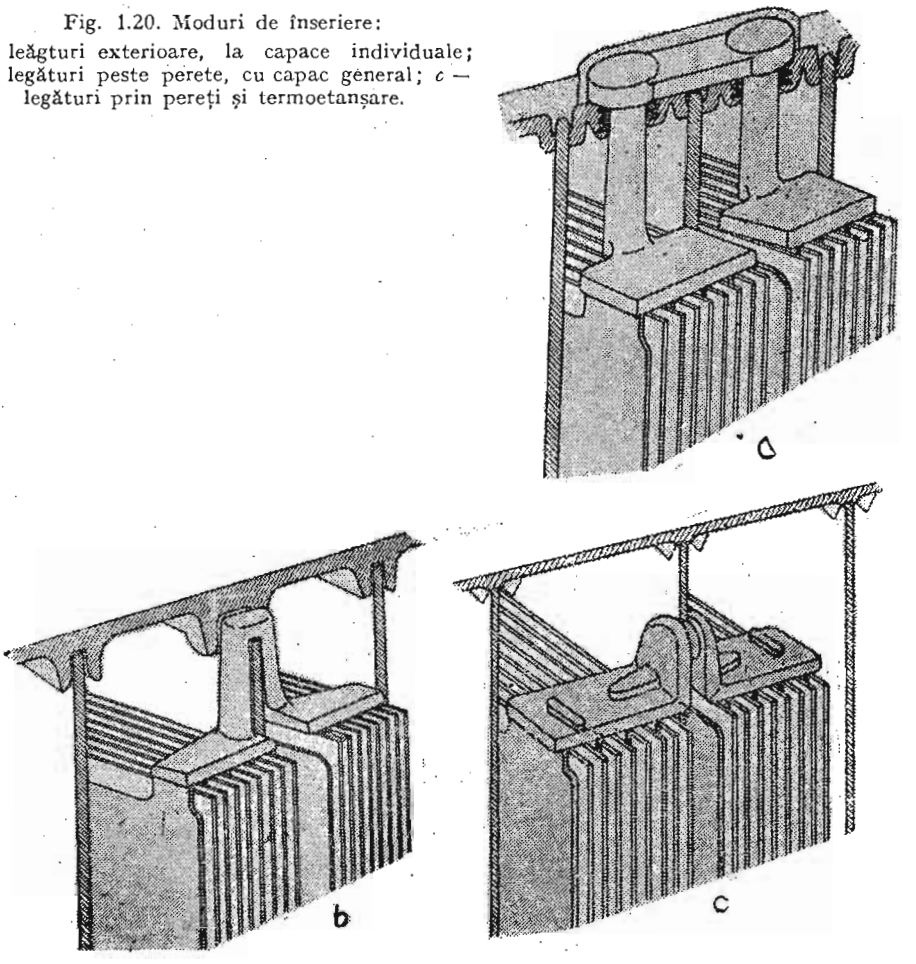


Fig. 1.19. Acumulator cu termoetanşare (legături de înseriere prin pereţii despărţitori):
1 — placă pozitivă; *2* — separator microporos; *3* — placă negativă; *4* — punte; *5* şi *7* — borne (negativă şi pozitivă); *6* — dop element; *8* — capac general; *9* — înseriere prin pereţi; *10* — monobloc din material plastic; *11* — perete despărţitor.

Fig. 1.20. Moduri de înseriere:
a — leăgturi exterioare, la capace individuale; *b* — legături peste perete, cu capac general; *c* — legături prin pereți și termoetanșare.



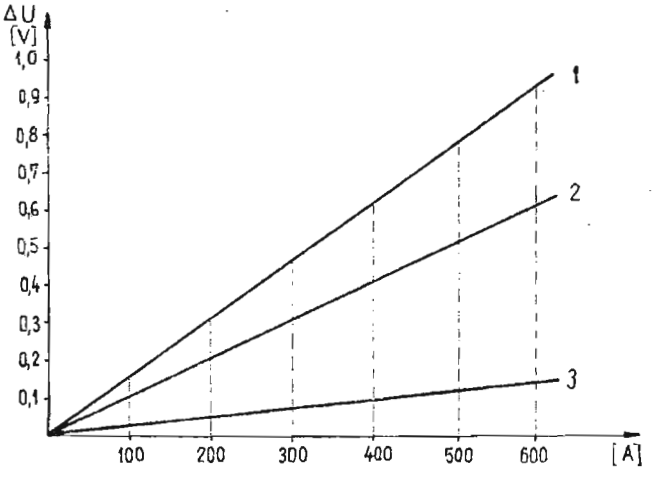


Fig. 1.21. Căderea de tensiune pentru o baterie auto de 12 V:
1 — legături de înseriere convenționale (peste capac); *2* — legături peste perete (sub capac); *3* — legături prin pereții despărțitori ai celulelor.

diferite. Plăcile de grosime mică se folosesc pentru acumulatoarele de putere (curenți mari de pornire), iar cele de grosimi mari pentru acumulatoare capacitive (curenți mici și moderați). Plăcile negative sînt în general mai subțiri decît cele pozitive, ele nefiind afectate de coroziunea anodică și, la solicitări egale au o durata de viață superioară. La o suprafață de placă dată, capacitatea sa crește cu grosimea, respectiv cu volumul masei active; valoarea curentului de demaraj, la o capacitate dată, crește cu numărul plăcilor utilizate, respectiv cu suprafața, desfășurată a acestora. Plăcile electrod se leagă în paralel, constituind un grup de polaritate pozitivă sau negativă (corespunzător plăcii). Grosimea grupurilor de plăci asamblate (pozitive și negative) corespunde lățimii celulei. La un grup de grosime dată numărul plăcilor este cu atît mai mare cu cît grosimea lor este mai mică.

Tipul de placă electrod, numărul de plăci pozitive pe element determină capacitatea acumulatorului, iar numărul de elemente, multiplicat cu doi, tensiunea sa nominală.

În tabelul 1.17 s-au înscris tipurile de plăci auto întîlnite curent în fabricația internă. În același tabel s-au înscris și plăcile pentru acumulatoarele de motoretă și motocicletă (moto).

Plăcile electrod pentru acumulatoarele auto sînt de tipul pastat. Masa activă, sub forma de pastă, se depune, în cantitate corespunzătoare capacității, pe suportul de placă. Suportul de placă, din plumb aliat, se obține prin turnare, ștanțare sau expandare. După pastare, cu masă activă pozitivă sau negativă se obțin plăcile de polaritatea respectivă.

O placă pastată, uscată și maturizată, ca să devină electrod trebuie formată. După modul de formare al plăcilor electrod, acumulatoarele se livrează în trei variante:

a. Acumulatoare formate bloc, asamblate cu plăci neformate. Formarea se face în monoblocul acumulatorului și se livrează cu electrolit cu densitate 1,28 + 0,01 g/cm³, în stare complet încărcată. În caz de neutilizare imediată se încarcă lunar.

b. Acumulatoare uscat-descărcate, asamblarea lor făcîndu-se cu plăci formate, dar cu negativa neprotejată împotriva oxidării. Oxidarea negativelor echivalează cu o descărcare și înainte de utilizare necesită o încărcare de punere în funcțiune. Se umplu cu electrolit avînd densitatea 1,25 + 0,01 g/cm³ și se încarcă (în general, în două trepte cu $I = 0{,}1C_{20}$ pînă la 2,35 V/element și apoi cu $I_2 = 0{,}05\ C_{20}$, pînă ce densitatea ia valoarea 1,28 + 0,01 g/cm³ și nu mai crește 2—3 ore consecutive.

În această variantă acumulatorul poate fi păstrat șase luni înainte de punerea în funcțiune, în loc uscat și temperatură moderată, fără să fie prejudiciați parametrii funcționali. Se irosește însă energia consumată cu formarea inițială a plăcilor electrod.

c. Acumulatoare uscat-încărcate, asamblate cu plăci formate, avînd negativa protejată împotriva oxidării. În acest fel acumulatorul își păstrează încărcarea timp de 6—12 luni în loc uscat, cu orificiile celulelor etanșate ca membranele separatoare să nu absoarbă umezeala din atmosferă. La punerea în funcțiune se încarcă cu electrolit de 1,28 ± 0,01 g/cm³ și dacă vechimea depășește trei luni se încarcă cu $I = 0{,}05\ C_{20}$ timp de 4—6 ore (încărcarea se face în orice situație, cînd după umplere densitatea electrolitului scade sub 1,26 g/cm³).

Tabelul 1.17

Plăcile de acumulatoare auto și moto

Tipul de placă	Polaritatea	Dimensiuni ± 0,1 mm			Capacitate nominală C_{20} [Ah]	Observații
		l	*h*	*d*		
M	±	40	50	2	1,25	Pentru motorete
F	+ / −	66	80	3,6 / 2,6	4	Pentru motociclete
R	±	111	135	1,7	9	
R_z	+ / −	111	135	1,7 / 1,3	9	
D_k	±	143	125	1,7	11	
D_z	+ / −	143	125	1,7 / 1,3	11	
$D_e(D_6)$	+ / −	143	125	2,1 / 2	14	
D_g	+ / −	143	125	2,5 / 2,0	16	Comenzi speciale
D	+ / −	143	125	3,5 / 2,7	19	Comenzi speciale
E_z	+ / −	143	135	1,8 / 1,6	13	
$E_f(E_8)$	+ / −	143	135	2,1 / 2,0	15	
E_g	+ / −	143	135	2,5 / 2,0	17	Comenzi speciale

Orice acumulator auto se poate realiza în oricare din cele trei variante. Cel mai economic dintre ele fiind acumulatorul uscat-încărcat, la care nu se irosește încărcarea inițială și se poate păstra ca unitate de rezervă fără să fie nevoie de încărcări periodice.

În tabelul 1.18 s-au înscris acumulatoarele din țară,de fabricație curentă. Prima cifră indică tensiunea nominală, iar a doua cifră capacitatea (C_{20}) în regim de descărcare de 20 ore. Dacă acumulatorul respectiv este format bloc,

Tabelul 1.18

Acumulatoare auto de fabricație curentă

Tipul bateriei	Capacitatea nominală (C_20) [Ah]	$I = 0{,}05\,C_{20}$ [A]	$I = 0{,}1\,C_{20}$ [A]	$I = 3\,C_{20}$ [A]	$I = 3{,}5\,C_{20}$ [A]	Curent de descărcare rapidă la — 18°C [A]
1	2	3	4	5	6	7
6 M 4,5	4,5	0,23	0,45	—	—	—
6 F 8	8	0,4	0,8	—	—	—
6 F 16	16	0,8	1,6	—	—	—
6 Ds 84	84	4,2	8,4	—	280	280
6 Ds 98	98	4,9	9,8	—	325	325
6 Ds 112	112	5,6	11,2	—	370	370
6—105	105	5,25	10,5	—	350	350
6 Es 160	160	8,0	16,0	—	560	560
6 Es 180	180	9,0	18,0	—	600	600
12 R 45, 12R 45M	45	2,25	4,5	—	—	180
12—44	44	2,2	4,4	—	—	180
12—55	55	2,75	5,5	—	—	220
12 Ds 56	56	2,8	5,6	—	190	190
12—66	66	3,3	6,6	—	—	260
12 Ds 70-1	70	3,5	7,0	—	235	235
12 Ds 70	70	3,5	7,0	—	235	235
12—77	77	3,85	7,7	—	—	300
12 Dk 77	77	3,85	7,7	—	—	300
12 Ds 84	84	4,2	8,4	—	280	280
12—88	88	4,4	8,8	—	—	340
12 D110	110	5,5	11,0	216	—	216
12 Es 105	105	5,25	10,5	—	350	350
12—110	110	5,5	11,0	—	—	420
12 Es 135—1	135	6,75	13,5	—	450	450
12 Es 135	135	6,75	13,5	—	450	450
12—143	143	7,15	14,3	—	—	540
12 Es 180	180	9,0	18,0	—	600	600
12 Es 360	360	18,0	36,0	960	—	960
12—44 P	44	2,2	4,4	—	—	180
12 Ds 70—1 P	70	3,5	7,0	—	235	235
12—150	150	7,5	15,0	—	525	525
12—48	48	2,4	4,8	—	150	150

(încărcat cu electrolit), uscat-descărcat sau uscat-încărcat, aceasta se înscrie vizibil pe carcasă cu masjuscule: IE, UD sau UI. Printre altele se marchează cu „+" borna pozitivă iar cu „—" borna negativă și se inscripționează codificat data fabricației:

— pe acumulatoarele cu legături aparente se înscriu, pe una din legături, trei cifre, primele două indicînd săptămîna din an, iar ultima cifră indică anul. De exemplu 476, reprezintă săptămîna 47 (respectiv, ultima săptămînă din luna noiembrie), anul 1986.

— pe acumulatoarele cu legături îngropate (peste perete sau prin perete) inscripționarea se face prin poansonare termică astfel: un număr care indică ziua lunii, o literă majusculă indică luna, un număr indicînd ultima cifră a anului. Exemplu: 15 S6, reprezintă 15 septembrie 1986.

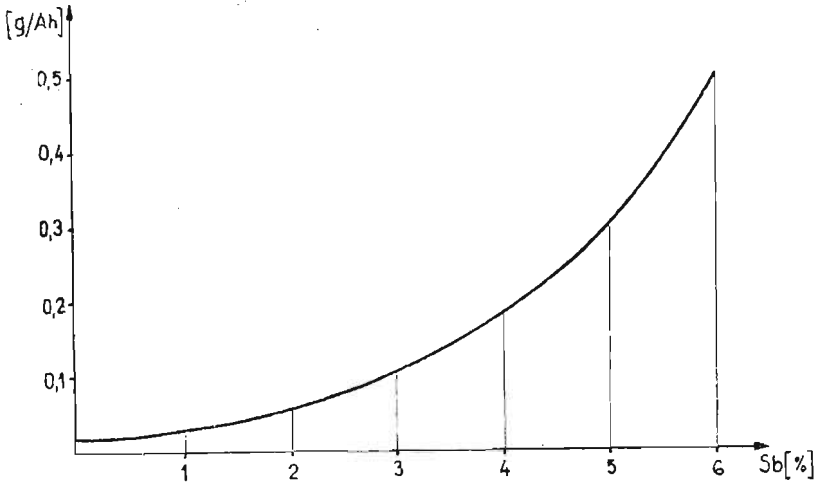


Fig. 1.22. Pierderea zilnică de apă [g/Ah] în funcție de conținutul de stibiu.

Capacitatea înscrisă în tabel este cea nominală (C_{20}) realizată printr-o descărcare cu $I = 0{,}05\,C_{20}$ [A] pînă la tensiunea finală de 1,75 V/element (respectiv 10,5 V/bateria de 12 V sau 4,25 V/bateria de 6 V) dacă descărcarea se face la temperatura de 25°C. Altfel, se face corecția dată de relația (1.32) în care $\alpha = 0{,}008$. Acumulatorul se poate descărca și în alte regimuri, însă capacitatea, exprimată în Ah, variază cu regimul de descărcare ca și tensiunea limită de oprire a descărcării.

d. Acumulatoarele cu întreținere redusă, sau fără întreținere. Costurile ocazionate de întreținerea unui acumulator auto, pentru o durată medie de viață de 3 ani sînt de același ordin de mărime cu prețul de achiziție, iar neglijarea întreținerii sau o defectuoasă întreținere poate duce la degradarea prematură a acumulatorului respectiv. La nivelul unei fabricații de milioane de acumulatoare auto, pierderile cauzate de întreținere și mai ales cele survenite dintr-o întreținere defectuoasă sînt mari și se impunea o măsură de eliminare sau de reducere a lor.

Acumulatorul cu întreținere redusă și mai ales acumulatorul fără întreținere reprezintă o soluție. S-a constatat că pierderea de apă și autodescărcarea sînt cu atît mai mari cu cît conținutul de stibiu, din aliajul Pb-Sb pentru grătare, este mai ridicat. Pierderea de apă pentru același tip de grătar crește cu vechimea acumulatorului. În figura 1.22 s-a ilustrat pierderea de apă [g/Ah] pentru un acumulator de 12 V din prima sa treime de viață, în funcție de conținutul de stibiu din grătar. Se constată că pentru un conținut de stibiu mai mic de 3% pierderile de apă sînt relativ mici.

Pentru acumulatoarele cu întreținere redusă nu se coboară însă conținutul de stibiu sub 2,5% din următoarele considerente:

a. turnabilitatea se înrăutățește și crește numărul de rebuturi;

b. duritatea plumbului se micşorează afectînd negativ procesele tehnologice de după turnare;

c. scade rezistenţa la coroziune şi implicit durata de viaţă.

O mare parte din producătorii de acumulatoare au abordat această soluţie ca fiind mai comodă pentru tehnologia existentă şi rezultatele sînt apropiate de cele ale acumulatorului fără întreţinere, la temperaturi normale de exploatare.

Grătarele Pb-Ca sau Pb-Li, cu reţetă adecvată de masă activă şi electrolit, stau la baza acumulatorului fără întreţinere.

În tabelul 1.19 s-au înscris pierderile orare de H_2 pentru acumulatoare 12-44, în stadiul iniţial, după 1,5 ani de exploatare şi respectiv după 3 ani, supuse unei încărcări sub tensiune constantă 2,35 V/element primul acumulator, în variantă convenţională, are grătare cu 6,5% Sb, iar al doilea este de tipul fără întreţinere.

Tabelul 1.19

Pierderile de H_2 la supraîncărcări (2,35 V/element)

Vechimea acumulatorului	Pierderea de H_2 [ml/h]	
	la acumulatorul convenţional	la acumulatorul fără întreţinere
Stadiul iniţial	11 ± 1,5	0,7 ± 0,01
După 1,5 ani	39 ± 4,5	2,6 ± 0,2
După 3 ani	43 ± 6,6	4,1 ± 0,5

Rezultă că pierderea de apă este de peste zece ori mai mare la acumulatorul convenţional decît la cel cu suport-electrod din Pb-Ca.

Într-un studiu statistic făcut de VARTA — R.F.G., pentru un acumulator auto (12-44) s-a constatat că pierderile de apă pe element cresc de la un an la altul şi că sînt aproximativ tot de zece ori mai mari la acumulatorul clasic decît la cel fără întreţinere.

La un acumulator auto pierderile importante de apă se înregistrează în special în partea finală a încărcării şi la supraîncărcării. Curentul de încărcare creşte cu tensiunea şi cu temperatura.

Tabelul 1.20

Pierderile comparative de apă (acumulator clasic — acumulator FI)

Tipul acumulatorului	Pierderile de apă [g/celulă]			
	anul 1	anul 2	anul 3	Total
Acumulatorul convenţional cu 6,5% Sb	200	300	323	823
Acumulatorul fără întreţinere (FI) de acelaşi tip 12—44	20	23	40	83

În tabelul 1.21 s-a înscris acceptanța de curent pentru un acumulator de 12 V, 77 Ah de fabricație Globe-Union (S.U.A.) în cele trei variante: clasică (5% Sb); cu întreținere redusă (2,5 % Sb) și fără întreținere (0% Sb), în funcție de temperatură, pentru un reglaj normal al tensiunii de încărcare (13,8—14,2 V).

Tabelul 1.21

Variația acceptanței de curent în funcție de temperatură, pentru un acumulator 12 V — 77 Ah, la finele încărcării (tensiune 13,8 — 14,2 V)

Tipul acumulatorului	Acceptanța de curent [A]						
	15°C	25°C	35°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Clasic (cu 5% Sb)	0,5	1,0	2,5	4,0	6,5	10	30
Întreținere redusă (2,5% Sb)	0,3	0,5	0,8	1,3	1,8	3,2	6,5
Fără întreținere (0 % Sb)	0,25	0,25	0,3	0,32	0,5	0,8	1,25

Pe măsură ce se încarcă acumulatorul temperatura crește și această creștere de temperatură mărește acceptanța curentului, care contribuie la o creștere și mai pronunțată de temperatură și prin această înlănțuire succesivă se degradează un acumulator nesupravegheat.

Pentru un acumulator convențional limita de siguranță a regulatorului de tensiune nu trebuie să depășească 14,1 V, la acumulatorul de 12 V (respectiv 2,35 V/element), pentru unul cu stibiu redus ea poate fi de 14,4 V (respectiv, 2,4 V/element), iar pentru cel fără întreținere poate crește pînă la 16 V (respectiv 2,65 V/element), la o acceptanță de curent egală. Acest fapt explică pierderile reduse de apă în variantele cu întreținere redusă și mai ales la cea fără întreținere.

De la acumulatorul auto fără întreținere la cel complet etanș se poate trece ușor dacă se rezolvă problema recombinării totale, la nivelul celulei, a degajărilor de hidrogen și oxigen.

Acumulatoare pentru tracțiune

Tracțiunea electrică este un important domeniu în care acumulatorul acid cu electrozi de plumb s-a impus și continuă să-și extindă aria de utilizare mai ales în varianta cu plăci tubulare. În acest domeniu acumulatorul are solicitare intensă: cu fiecare ciclu, respectiv cu fiecare zi de utilizare se încarcă și se descarcă complet. De aceea, capacitatea specifică este dată pentru regimul de 5 ore (C_5) și dimensionarea lui s-a făcut în consecință.

El are două variante de bază: prima cu plăci pozitive și negative pastate (în fabricație internă simbolizate cu Ky), iar a doua cu plăci pozitive tubulare (PAS) și negative pastate.

Acumulatoarele cu plăci pastate se asamblează în cutii monocelulare în care se introduc fără joc, ansamblul de grupuri pozitive și negative. Grupurile se sprijină pe niște prisme aflate la baza cutiilor, iar între plăcile de

semn contrar se găsesc membranele separatoare de tip microporos, cu fața riflată spre placa pozitivă.

Închiderea cutiei se face printr-un capac cu etanșare în jurul polilor și pe conturul cutiei. În centrul capacului, orificiul, destinat umplerii elementului cu electrolit, se închide etanș cu un dop prevăzut cu găuri pentru eliminarea hidrigenului și oxigenului rezultat din descompunerea apei în partea finală a încărcării. Etanșarea se face cu adeziv bituminos, între cutie și capac, sau prin sudură termică cînd cele două repere sînt din material plastic; între capac și poli etanșarea se face prin garnituri elastice de cauciuc antiacid. Figura 1.23 ilustrează și alte moduri de etanșare.

În figura 1.24 este reprezentat un element cu plăci pastate care, pentru înserierea elementelor, are borne prevăzute cu șuruburi protejate antiacid.

Un alt tip constructiv este ilustrat de figura 1.25, cu borne laterale pentru înseriere directă, fără legături suplimentare.

Pentru realizarea tensiunii utile, elementele se înseriază în baterii. Asamblarea bateriilor se poate face direct în containerul vehicolului (din metal căptușit cu cauciuc sau cu manta de material plastic) sau în cadre ori cutii din lemn protejat împotriva deversărilor de electrolit.

Dacă se impun capacități suplimentare neacoperite de elemente din seria de fabricație, se pot lega în paralel 2—3 elemente constituind o unitate

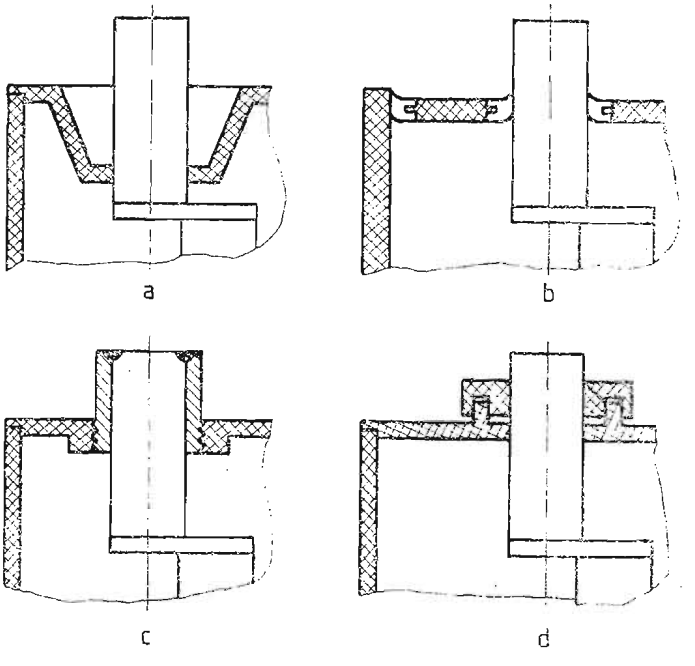


Fig. 1.23. Diferite moduri de etanșare pol-capac:
a — etanșare cu adeziv bituminos; *b* — etanșare cu garnituri de cauciuc moale; *c* — etanșare prin sudarea polului de o bucșă de plumb încastrată în capac; *d* — etanșare cu garnitura inelară de cauciuc.

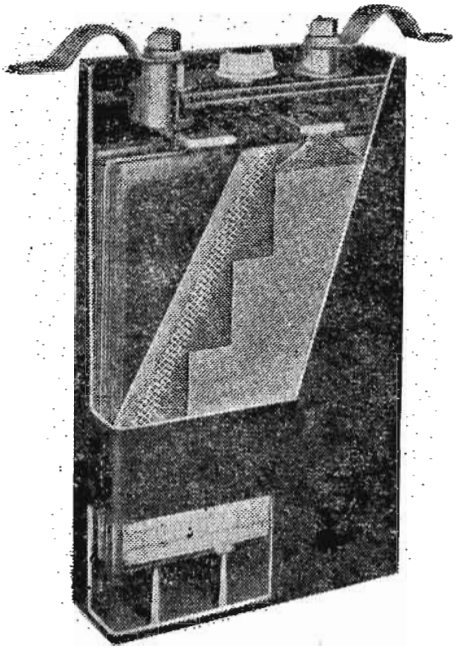


Fig. 1.24. Element de tracțiune cu legături înșurubate, capac neted și etanșare cu garnituri de cauciuc.

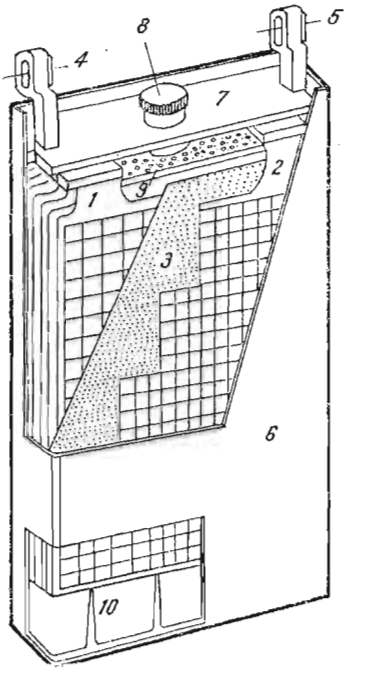


Fig. 1.25. Element de tracțiune cu borne laterale:
1 — grup pozitiv; *2* — grup negativ; *3* — separator; *4* și *5* — borne laterale cu înseriere directă; *6* — cutie element; *7* — capac neted; *8* — buşon; *9* — capac de protecție; *10* — prisme de sprijin.

de 2 V, care se înseriază apoi cu alte unități similare pentru realizarea tensiunii necesare.

Se întîlnesc, pentru seriile mari de fabricație, baterii în monoblocuri din ebonită, cu trei sau mai multe celule, similare cu cele pentru acumulatoarele auto, însă de dimensiuni mai mari, în raport cu mărimea plăcilor.

În tabelul 1.22 s-au înscris dimensiunile plăcilor de tip Ky din fabricația internă, plăci pe cale de dispariție din cauza avantajelor oferite de plăcile tubulare.

Cu aceste plăci se poate realiza o gamă largă de tipodimensiuni, în funcție de capacitatea solicitată de consumator. În fabricația curentă se mai păstrează elementele înscrise în tabelul 1.23. Celelalte elemente au fost substituite de unități echivalente tip PAS.

Elementele tubulare (PAS) (tabelul 1.24 a) au la bază plăcile electrod înscrise în tabelul 1.24 b.

Un element cu plăci tubulare are în mare același specific constructiv. La fabricațiile mai vechi, între plăci se introduc două membrane separatoare: una microporoasă, spre placa negativă, dublată de o membrană perforată și ondulată (din material plastic rezistent la acid și la oxidarea anodică),

Tabelul 1.22

Tipul de plăci pastate (Ky) din fabricația internă

Tipul plăcii		Capacitatea C_5 [Ah]	Dimensiuni (fără urechi) [mm]			Masa [kg]
			înălțimea	lățimea	grosimea	
Ky 210	+	26,5	210	136	4,0	0,530
	— 1/1	—	—	136	3,4	0,440
	— 1/2	—	—	131	2,4	0,340
Ky 225	+	40	225	180	4,1	0,860
	— 1/1	—	—	180	3,4	0,700
	— 1/2	—	—	175	2,4	0,510
Ky 285	+	50	285	180	4,1	1,015
	— 1/1	—	—	180	3,4	0,875
	— 1/2	—	—	175	2,4	0,565
Ky 380	+	68	380	180	4,1	1,410
	— 1/1	—	—	180	3,4	1,220
	— 1/2	—	—	175	2,4	0,900

Tabelul 1.23

Caracteristicile elementelor de tracțiune cu plăci pastate (Ky)

Tipul de placă	Simbolul elementului		Capacitatea nominală C_5 [A]	Dimensiuni (max.) de gabarit [mm]			Masa elementului cu electrolit [kg]
				lungimea	lățimea	înălțimea	
Ky 210	V	Ky 210	132	80	148	355	10,100
	VII	Ky 210	186	111	149	357	13,900
	XI	Ky 210	291	172	149	357	21,900
Ky 225	IV	Ky 225	160	65	196	371	11,600
	V	Ky 225	200	80	196	372	14,200
	VI	Ky 225	240	95	196	372	16,800
	VIII	Ky 225	320	126	197	374	22,300
Ky 285	III	Ky 285	150	50	196	431	11,000
	IV	Ky 285	200	65	196	431	14,300
	V	Ky 285	250	80	196	432	17,500
	VI	Ky 285	300	95	196	432	20,000
	VII	Ky 285	350	111	197	433	24,200
	VIII	Ky 285	400	126	197	434	27,800
	X	Ky 285	500	156	197	434	34,300
Ky 380	VI	Ky 380	408	105	198	582	27,800
	XI	Ky 380	748	183	199	582	45,000

Tabelul 1.24

a — **Plăci pozitive tubulare și negative pastate (PAS) pentru acumulatoare de tracțiune și staționare**

Tipul plăcii		Capacitatea C_6 [Ah]	Dimensiunile plăcii [mm]			Masa [kg]
			înălțimea (fără urechi)	lățimea	grosimea	
PAS 190	+	35	190	182	9,2	1,112
	− 1/1				4,6	0,920
	− 1/2				3,7	0,730
PAS 220	+	45	220	182	9,2	1,315
	− 1/1				4,6	1,080
	− 1/2				3,7	0,860
PAS 245	+	55	245	182	9,2	1,450
	− 1/1				4,6	1,180
	− 1/2				3,7	0,945
PAS 310	+	70	310	182	9,2	1,718
	− 1/1				4,6	1,440
	− 1/2				3,7	1,145
PAS 420	+	95	420	182	9,2	2,400
	− 1/1				4,6	1,980
	− 1/2				3,7	1,600

Tabelul 1.24

b — **Caracteristici generale ale elementelor cu plăci tubulare (PAS)**

Tipul plăcii	Simbolul elementului	Numărul de plăci			Dimensiuni de gabarit			Masa totală [kg]
		Pozitive	Negative		înălțimea	lățimea	lungimea	
			1/1	1/2				
PAS 190	2 PAS 190	2	1	2	335	196	45	8,4
PAS 220	3 PAS 220	3	2	2	335	196	63	10,8
	5 PAS 220	5	4	2	335	196	99	17,0
	7 PAS 220	7	6	2	335	197	136	23,2
PAS 245	3 PAS 245	3	2	2	358	196	63	12,0
	4 PAS 245	4	3	2	358	196	81	15,3
	5 PAS 245	5	4	2	358	196	99	18,7
	6 PAS 245	6	5	2	358	197	118	22,1
PAS 310	2 PAS 310	2	1	2	418	196	45	10,7
	3 PAS 310	3	2	2	418	196	63	14,8
	4 PAS 310	4	3	2	418	196	81	18,9
	6 PAS 310	6	5	2	420	197	118	27,5
PAS 420	5 PAS 420	5	4	2	564	201	104	33,4
	8 PAS 420	8	7	2	564	201	158	51,0

spre placa pozitivă. În fabricațiile mai noi se folosesc numai membrane separatoare microporoase, cu rifluri înclinate, spre placa pozitivă. Se evită riflurile verticale, care ar putea corespunde fie cu plinul plăcilor tubulare, fie cu golul dintre două tuburi, provocînd deformarea sau fisurarea separatorului.

Figura 1.26 reprezintă specificul plăcilor PAS. pozitive și negative. Plăcile pastate ale elementelor Ky, au o structură similară cu cea a plăcii pastate din figura 1.26, *b*.

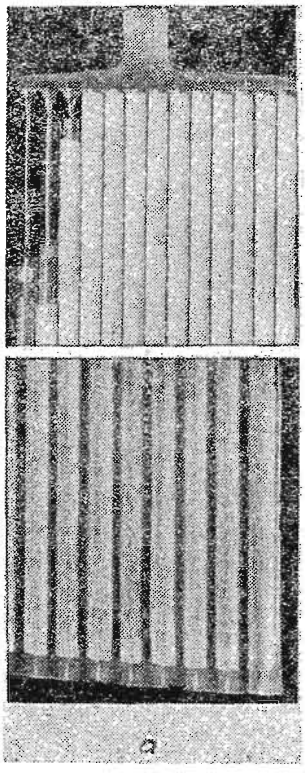
Un element și o baterie bloc, cu plăci pozitive tubulare, sînt reprezentate de figura 1.27.

Reperele componente ale unui element PAS sînt redate în figura 1.28.

Bateriile de elemente PAS sînt în expansiune și continuă să elimine utilizarea celor cu plăci pastate. La un consum sensibil egal de plumb, acumulatorul cu plăci tubulare durează peste 1500 cicluri funcționale, iar cel cu plăci pastate sub 50% din această valoare (500—700 cicluri). Elementele cu plăci tubulare, ca și cele cu plăci pastate, se pot lega în serie, în paralel sau mixt (serie-paralel) în funcție de tensiunea și capacitatea necesară.

Elementele de tracțiune se fabrică numai în variantele uscat-descărcate sau uscat-încărcate. Bateriile de tracțiune se pot livra și în varianta format-bloc. În stare încărcată greutatea specifică a electrolitului se recomandă să fie 1,26 + 0,01 g/cm³. La punerea în funcțiune, pentru varianta uscat-descărcată se utilizează electrolit de 1,24 ± 0,01 g/cm³.

Cantitatea de electrolit trebuie să fie atît de mare, ca în stare complet descărcată (regim de 5 h), densitatea să nu scadă sub 1,1 g/cm³. Se recomandă



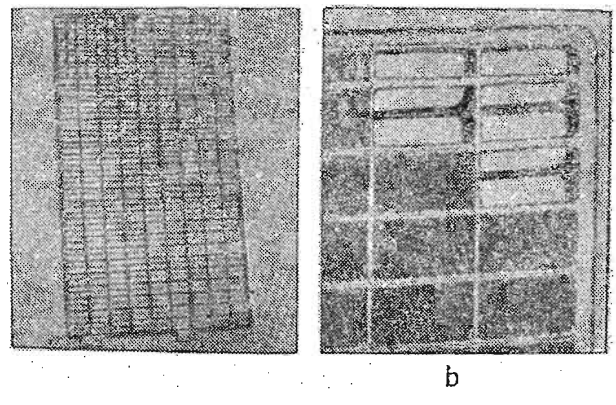


Fig. 1.26. Plăci PAS:
a — placă pozitivă; *b* — grătar și placă negativă.

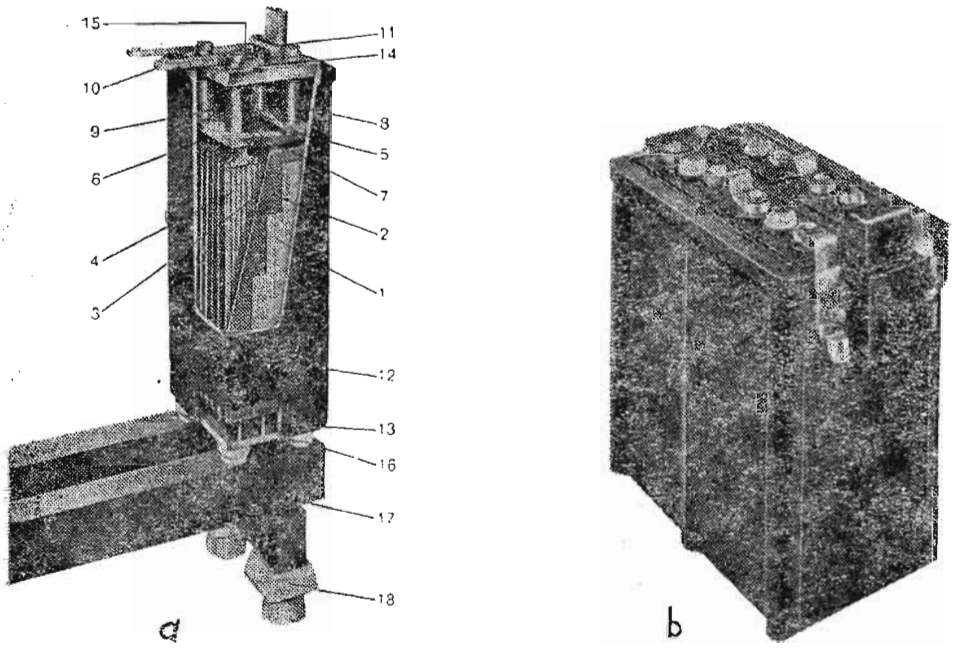


Fig. 1.27. Element (*a*) și baterie bloc (*b*) cu plăci pozitive tubulare, detaliu de montaj: *1* — placă negativă; *2* — separator microporos; *3* — separator perforat și ondulat; *4* — placă tubulară, pozitivă; *5* — punte negativă cu doi poli; *6* — punte pozitivă cu doi poli; *7* — plăcuță protectoare; *8* și *9* — pol negativ, respectiv pozitiv; *10* — legătură de înseriere, *11* — pol terminal; *12* — cuvă de ebonită; *13* — prisme suport din ebonită; *14* — capac din ebonită; *15* — bușon; *16* — izolator de vas; *17* — postament din lemn; *18* — izolator de postament.

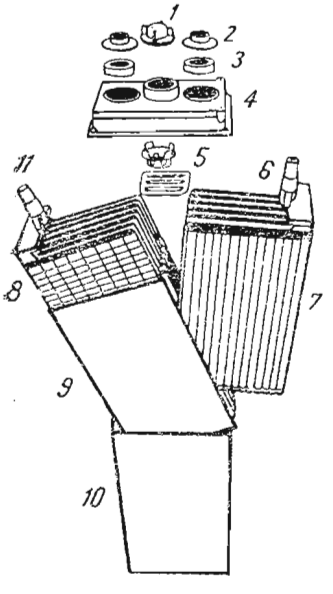


Fig. 1.28. Componentele unui element cu plăci tubulare: *1* — bușon; *2* — rondelă; *3* — garnitură de etanșare borne; *4* — capac profilat; *5* — reper protector; *6* — punte pozitivă; *7* — grup de plăci tubulare; *8* — grup de plăci negative pastate; *9* — separator; *10* — cuvă element; *11* — punte și pol negativ.

pentru elementele de tracțiune o cantitate de electrolit de minim 16 g/Ah. În practică, pentru elementele bine dimensionate, se prevăd 20—24 g/Ah.

Capacitatea nominală, așa cum s-a precizat, se consideră cea corespunzătoare regimului de 5 ore. În realitate, solicitările sînt foarte diferite: la pornire și la accelerări curenții corespund unui regim de 1 h sau mai mic, iar la mersul normal curenții sînt de nivelul regimului de 8—10 ore. În figura 1.29 se dau curbele de descărcare pentru diverse regimuri, cu tensiunea finală corespunzătoare fiecăruia.

Capacitatea unui acumulator de tracțiune variază nu numai cu mărimea curentului-sarcină, ea se modifică sensibil cu temperatura în care lucrează electrocarul respectiv. În figura 1.30 se dau curbele de variație a capacității, pentru diferite temperaturi, în funcție de curent, pentru un element cu $C_5 = 100$ Ah.

Dacă un acumulator auto, chiar la porniri grele, în timpul iernii, consumă cel mult 20% din capacitatea sa nominală, după care se reîncarcă, un acumulator de tracțiune consumă zilnic (cu fiecare ciclu) pînă la 80% din valoarea capacității nominale. În aceste condiții formula Pb-Ca sau Pb-Sb redus nu dă rezultat, întrucît reducerea duratei de viață o face neeconomică. Cum la acest gen de acumulator întreținerea, respectiv completarea nivelului cu apă deionizată, este mai dificilă (sînt 12, 24 sau 48 elemente în baterie, în vase netransparente și fără nici un indiciu exterior), s-au impus alte măsuri pentru reducerea consumului de apă. Recombinarea hidrogenului cu oxigenul, în dopul de evacuare a gazelor, în prezența unei substanțe catalitice, poroase, s-a dovedit și eficientă și economică. Din păcate, această soluție, pentru acumulatoarele cu descărcări ciclice profunde, are o eficiență de numai 65—75% din cauza raportului nestoichiometric dintre hidrogen și oxigen, degajate

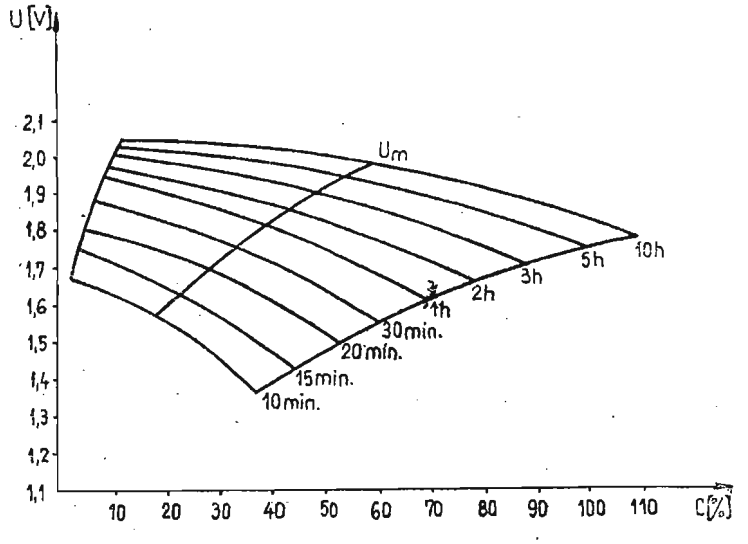


Fig. 1.29. Curbele caracteristice în diferite regimuri funcționale.

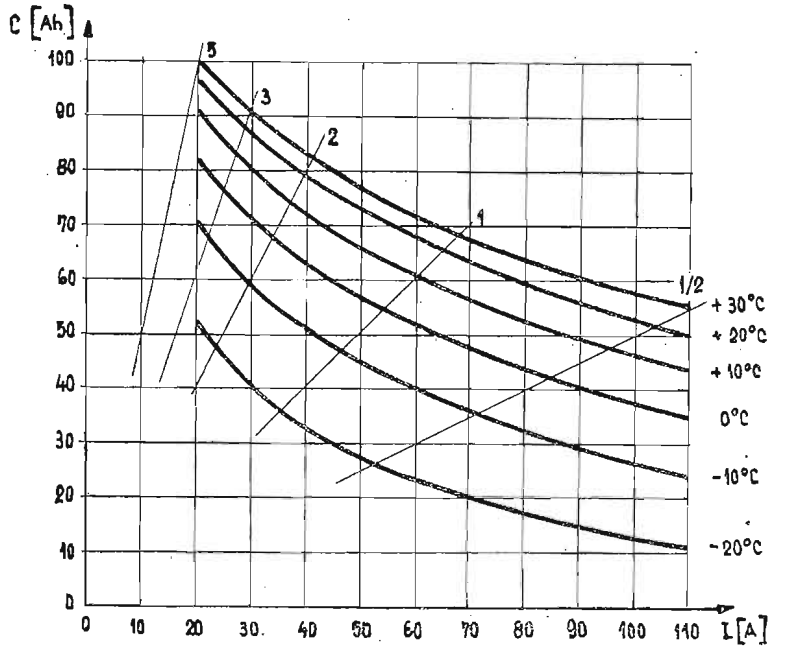


Fig. 1.30. Curbele de variație a capacității pentru diferite temperaturi, în funcție de curent.

în timpul unei încărcări de durată. Pentru o recombinare totală raportul hidrogen/oxigen ar trebui să aibă valoarea 2.

În figura 1.31 se dă curba raportului H_2/O_2 în funcție de timp, la încărcarea de durată ce urmează descărcării profunde, pentru un element de 300 Ah. Această soluție reduce totuși apreciabil frecvența întreținerii, iar completările cu apă se pot face planificat la intervale mai mari.

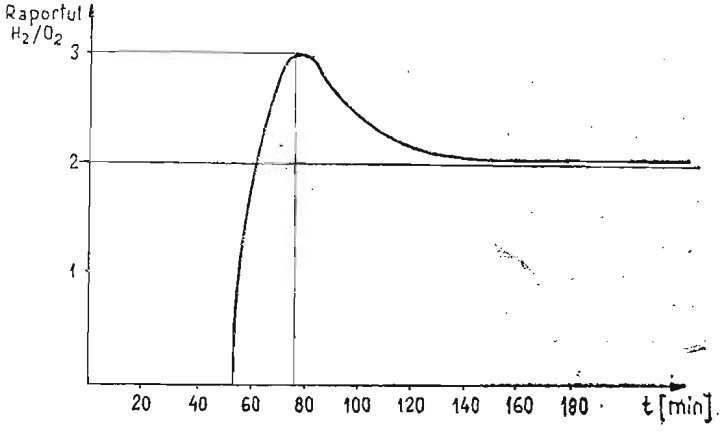


Fig. 1.31. Raportul H_2/O_2, al degajărilor, în funcție de durata încărcării.

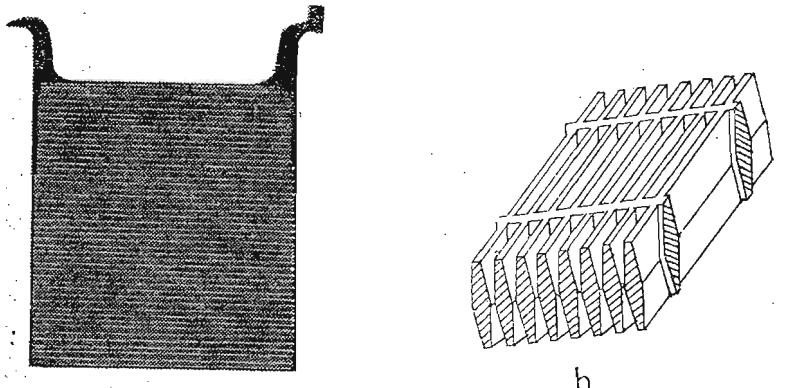


Fig. 1.32. Placă pozitivă de mare suprafață (*a*) și detaliu (*b*).

Acumulatoare staționare

Acumulatoarele staționare reprezintă tipul cel mai vechi de acumulator, atît pe plan mondial, cît și în fabricația românească. Domeniile de utilizare sînt numeroase și de o deosebită importanță: telefonie, centrale electrice clasice și nucleare, centre de calcul, iluminatul de siguranță ș.a. Ponderea lor, relativ scăzută, în volumul de fabricație, se datorește și faptului că durata lor de viață este mult mai mare decît a celorlalte tipuri, și respectiv, intervalul de înlocuire mai mare.

Acumulatoarele staționare au la bază trei tipuri de plăci electrod:

— plăci pozitive de mare suprafață, cu plăci negative tip sac (la unele tipuri de capacitate mică se întîlnesc și plăci negative pastate);

— plăci pozitive tubulare cu plăci negative pastate;

— plăci pozitive și negative pastate. În această categorie am inclus și plăcile pastate pe suport Pb-Ca, întîlnite mai ales în fabricațiile din S.U.A., pentru acumulatoarele staționare cu întreținere foarte redusă.

● Acumulatoarele staționare cu plăci de mare suprafață se realizează din împerecherea plăcilor pozitive alveolare, din plumb curat, (v. fig. 1.32), cu plăci negative sac, care au masa activă prinsă între două jumătăți scheletate, închise spre exterior cu o folie de plumb moale, perforată (v. fig. 1.33).

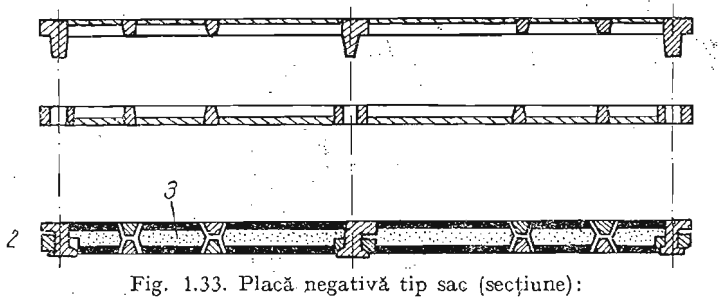


Fig. 1.33. Placă negativă tip sac (secțiune):
1 — jumătăți de grătar neasamblate; *2* — ansamblu; *3* — masa activă.

Asamblarea acestor plăci se făcea în trecut, pentru elemente mici și mijlocii în vase de sticlă, iar pentru elementele de capacitate mare și foarte mare, în vase de lemn căptușite cu foaie de plumb; între plăcile de polaritate opusă se interpune o membrană separatoare microporoasă. Distanța dintre plăci este asigurată fie de nervurile pronunțate ale membranei, fie de vergelele despicate între care se introduce membrana. În figura 1.34 s-au reprezentat componentele, un element și o baterie compusă din înserierea a patru elemente montate pe un postament de lemn.

Elementele staționare, de tipul deschis, ca cel din fig. 1.34, se instalează în încăperi speciale cu protecție antiacidă și cu o bună ventilație. Fabricațiile străine și-au modernizat construcția: vase transparente din material plastic, cu capace de aceeași natură, termosudate sau etanșate cu adezivi. Dopurile antideflagrante, poroase, au și proprietatea de a recombina parțial degajările de hidrogen și oxigen (v. fig. 1.35).

Plăcile de mare suprafață, din fabricația internă, sînt de trei tipuri: L_1, L_2 și L_4. La fiecare tip negativele de margine sînt mai ușoare (numite jumătăți de placă) pentru că numai jumătatea dinspre interior este activă. În tabelul 1.25 s-au înscris parametrii specifici ai acestor plăci.

În fabricațiile străine există și placa L_8, respectiv dublul (în lungime) al plăcii L_4.

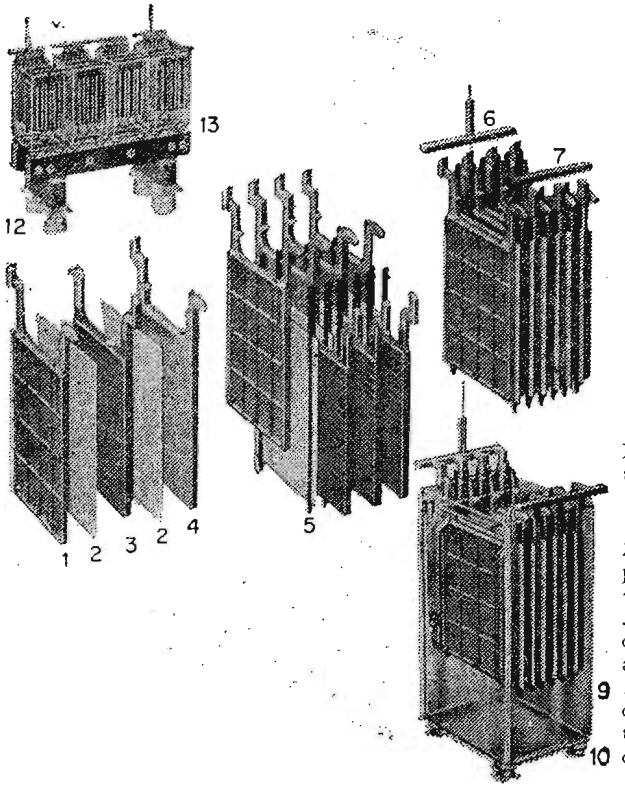


Fig. 1.34. Elemente staționare de tip deschis, repere și modul de înseriere în baterii:
1 — placă negativă de margine; *2* — separator microporos; *3* — placă pozitivă de mare suprafață; *4* — placă negativă de mijloc; *5* — vergele distanțiere; *6* — șină cu pol; *7* — șină de înseriere; *8* — arc de plumb; *9* — vas de sticlă; *10* — izolator suport vas; *11* — plăcuță de sticlă, capac; *12* — izolatoare postamente; *13* — baterie din 4 elemente montate pe postament.

Tabelul 1.25

Plăci pozitive de mare suprafață și negative tip sac

Tipul plăcii		Capacitate nominală C_{10} [Ah]	Dimensiunile exterioare [mm]			Masa medie [kg]
			înălțimea, fără urechi	lățimea, fără urechi	grosimea	
L1	+	36	165	168	12	2,76
	− 1/1		175		8	1,32
	− 1/2		175		8	1,02
L2	+	72	335	168	12	5,18
	− 1/1		345		8	2,40
	− 1/2		345		8	1,86
L4	+	144	355	350	10,5	10,60
	− 1/1		365		8	5,10
	− 1/2		365		8	3,90

Tabelul 1.26

Elemente staționare cu plăci de mare suprafață (*L*)

Tipul	Dimensiuni [mm]			Capacitatea nominală C_{10} [Ah]	Curentul maxim de încărcare [A]	Masa [kg]	
	$H + 5$	$L + 5$	$h + 5$			fără electrolit	cu electrolit
L20	839	290	755	720	180	134	193
L24	839	325	755	864	216	151	220
L28	839	370	755	1008	252	169	247
L32	839	405	755	1152	288	188	275
L36	839	445	755	1296	324	206	302
L40	839	480	755	1440	360	226	330
L44	839	515	755	1584	396	247	360
L48	844	555	760	1728	432	265	387
L52	844	590	760	1872	468	286	417
L56	844	630	760	2016	504	308	448
L60	844	665	760	2160	540	329	478
L64	844	700	760	2304	576	350	507
L68	844	740	760	2448	612	371	537
L72	844	775	760	2592	640	393	568
L76	844	815	760	2736	684	414	598
L80	744	850	760	2880	720	435	628
L84	844	885	760	3024	756	456	658
L88	844	925	760	3168	792	478	688
L92	844	960	760	3312	828	499	718
L96	844	1000	760	3456	864	520	748
L100	844	1035	760	3600	900	542	779
L104	849	1070	765	3744	936	564	810
L108	849	1110	765	3888	972	586	841
L112	849	1145	765	4032	1008	607	871
L116	849	1185	765	4176	1044	629	901
L120	849	1220	765	4320	1080	650	931
L124	849	1255	765	4464	1116	672	962

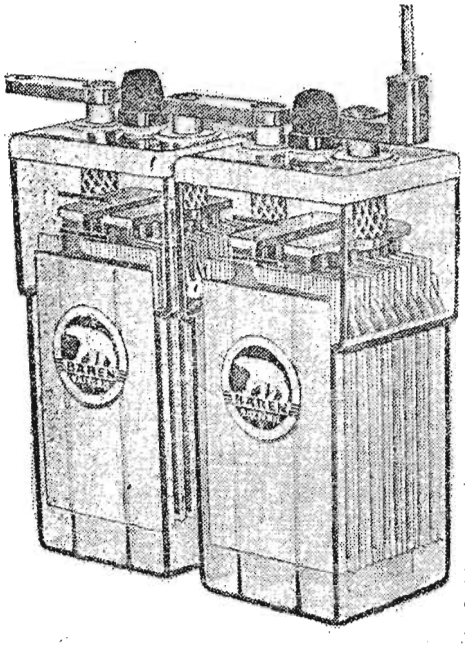


Fig. 1.35. Elemente staționare cu plăci de mare suprafață, modernizate.

Dintr-un număr de 44 elemente staționare (cîte existau în trecut) se mai regăsesc în fabricația internă numai 27 elemente, înscrise în tabelul 1.26. Acest regres se explică prin utilizarea plăcilor tubulare în elementele staționare. Un element cu plăci de mare suprafață, în condițiile unei întrețineri corecte, are o viață de 20 ani și chiar mai mult, un element similar, cu plăci tubulare, cu întreținere corespunzătoare, durează 12—15 ani, însă la un consum de plumb cu peste 50% mai redus (și cantitatea de electrolit este de 2—4 ori mai mică la acest tip de acumulator).

Capacitatea nominală, pentru elementele staționare, se consideră cea în regim de 10 h (C_{10}) însă solicitările, în majoritatea cazurilor, sînt mai intense. Unitățile staționare sînt surse de așteptare. Ele lucrează în paralel cu rețeaua, sub încărcare permanentă, și în caz de nevoie preiau pentru un timp dat (considerat timp de redresare a rețelei), sarcina consumatorilor nonstop, pentru o perioadă cuprinsă între 0,5 și 3,0 h. De aceea, în tabelul 1.27, pentru elementele tip L (staționare cu plăci de mare suprafață) s-a înscris capacitatea de 1 h—10 h.

• **Acumulatoarele staționare cu plăci tubulare** sînt de tip închis, asemănătoare elementelor de tracțiune. De altfel și tipul de placă tubulară și perechea sa negativă-pastată, sînt cele înscrise în tabelul 1.24.

Deosebirea între un element de tracțiune și unul staționar, cu plăci tubulare, constă în înălțime. Montajul se face în cutii mai înalte (de lățime și lungime egală) ca să se poată asigura o rezervă de electrolit mai mare. Se recomandă 25—30 g de electrolit pentru 1 Ah capacitate (v. fig. 1.36). Densitatea electrolitului cu care se umple elementul în vederea formării este 1,22 + 0,01 g/cm³, ca după formare să se obțină densitatea de stare complet încărcată 1,24 ± 0,01 g/cm³.

În fabricațiile moderne se folosesc cutii de material plastic, transparente, din materiale rezistente la acid sulfuric în condițiile de oxidare anodică și temperaturi cuprinse între —30°C și + 70°C, și cu o bună rezistență mecanică, în special la impact. Etanșarea capac-cutie se face prin termosudură sau cu adezivi de polimerizare. Acest gen de etanșare nu mai permite să se intervină pentru remedieri pe parcursul duratei de exploatare și se impune înlocuirea elementului defect.

Tabelul 1.27

Capacitatea și curentul în regimuri de descărcare lente (10 h), mijlocii și rapide (1 h) pentru elementele staționare cu plăci de mare suprafață (*L*)

Tipul acumulatorului	Capacitatea *C* [Ah] și curentul *I* [A]											
	10		7,5		5		3		2		1	
	C_{10}	I_{10}	$C_{7,5}$	$I_{7,5}$	C_5	I_5	C_3	I_3	C_2	I_2	C_1	I_1
L20	720	72	680	91	680	124	540	180	480	240	380	380
L24	864	86	816	109	744	149	648	216	576	288	456	456
L28	1008	101	952	127	868	174	756	252	672	336	532	532
L32	1152	115	1088	145	992	198	864	288	768	384	608	608
L36	1296	130	1224	163	1116	223	972	324	864	432	684	684
L40	1440	144	1360	181	1240	248	1080	360	960	480	760	760
L44	1584	158	1496	199	1364	273	1188	396	1056	528	836	836
L48	1728	173	1632	218	1488	298	1296	432	1152	576	912	912
L52	1872	187	1768	236	1612	324	1404	468	1248	624	988	988
L56	2016	202	1904	254	1736	347	1512	504	1344	672	1064	1064
L60	2160	216	2040	272	1860	372	1620	540	1440	720	1140	1140
L64	2304	230	2176	290	1984	397	1721	576	1536	768	1216	1216
L68	2488	245	2312	308	2108	422	1836	612	1632	816	1292	1292
L72	2592	259	2448	326	2232	446	1944	648	1728	864	1368	1368
L76	2736	274	2584	345	2355	471	2052	684	1824	912	1144	1144
L80	2880	283	2720	363	2480	496	2160	720	1920	960	1520	1520
L84	3024	302	2856	381	2604	521	2268	756	2016	1008	1596	1596
L88	3168	317	2992	399	2728	546	2376	792	2112	1056	1672	1672
L92	3312	331	3128	417	2852	570	2484	824	2208	1104	1748	1748
L96	3456	346	3264	435	2976	595	2592	864	2304	1152	1824	1824
L100	3600	360	3400	453	3100	620	2700	900	2400	1200	1900	1900
L104	3744	374	3536	471	3224	645	2808	936	2496	1248	1976	1976
L108	3888	389	3672	490	3348	670	2916	972	2592	1296	2052	2052
L112	4032	403	3808	508	3472	694	3024	1008	2688	1344	2128	2128
L116	4176	418	3944	526	3596	719	3132	1044	2748	1392	2204	2204
L120	4320	432	4080	544	3720	744	3240	1030	2880	1440	2280	2280
L124	4464	446	4216	562	3844	769	3348	1116	2976	1488	2356	2356

Pe cutia transparentă se marchează nivelul maxim și minim între care se permite fluctuarea electrolitului. Un simplu control vizual poate descoperi elementele care necesită corectarea nivelului cu apă deionizată. Dacă elementele sînt prevăzute și cu dopuri de recombinare a hidrogenului cu oxigenul rezultat din eventualele supraîncărcări, scăderea nivelului este foarte lentă și adeseori completările cu apă se fac la intervale de peste un an.

Un exemplu de elemente transparente prevăzute cu dopuri speciale este dat în figura 1.37, iar în fig. 1.38 o baterie bloc cu șase celule.

Capacitatea nominală, ca și la elementele cu plăci de mare suprafață, este cea în regim de descărcare de 10 h. Elementele staționare sînt rareori solicitate în acest regim. Ele lucrează în tampon, respectiv sub încărcare permanentă la o tensiune constantă, și în caz accidental substituie rețeaua pentru un timp necesar remedierilor (aproximativ 1 h). Foarte important pentru elementul staționar este regimul de 0,5—1 h și ca să poată acoperi această solicitare este nevoie ca bateria să fie permanent în stare de încărcare completă. Tensiunea de încărcare-tampon cea mai des practicată este de

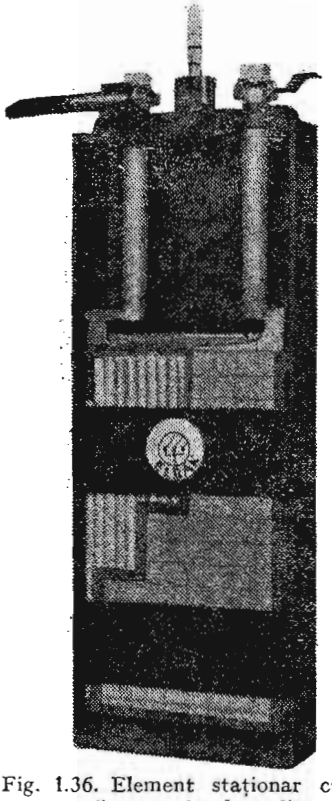


Fig. 1.36. Element staționar cu rezervă mare de electrolit.

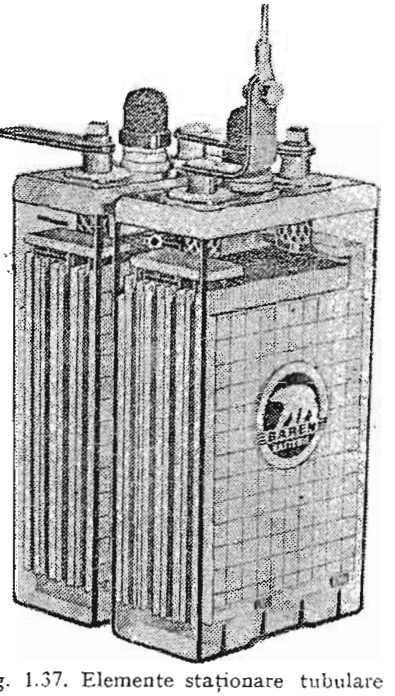


Fig. 1.37. Elemente staționare tubulare cu vase transparente.

1,23 ± 0,01 V/element. Sub această tensiune se încarcă încet și incomplet între două solicitări, mai ales dacă frecvența acestora este mare, și au loc sulfatări progresive ale plăcilor. Pentru înlăturarea acestor sulfatări se impune, la interval de 3—6 luni, o încărcare de redresare, pînă la tensiunea de 2,7 V/element și o densitate a electrolitului de 1,24 ± 0,01 g/cm³ la temperatura de 30°C.

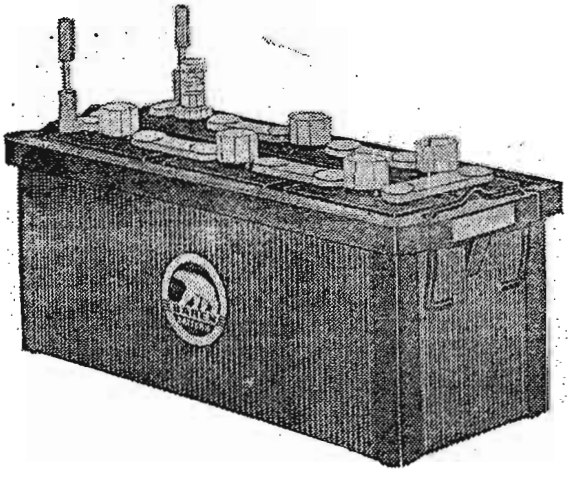


Fig. 1.38. Baterie staționară (modul bloc) cu plăci tubulare, din șase elemente.

Unii producători recomandă, în exploatare, tensiuni mai înalte: 2,32 și chiar 2,4 V/element, cînd solicitările sînt dese, în vederea unei încărcări mai rapide. În acest caz încărcarea de desulfatare completă se face după o perioadă de peste 6 luni și chiar se elimină,dacă nu se

constată o scădere a densității electrolitului, în stare încărcată, sub valoarea prescrisă.

În figura 1.39 *a* s-a înscris variația capacității în funcție de solicitare pentru plăci de 55, 70 și 95 Ah, în regim de 5 h, respectiv 63, 80 și 110 Ah pentru regimul de 10 h.

Capacitatea, la diferite solicitări se reduce sensibil cu temperatura (v. fig. 1.39 *b*).

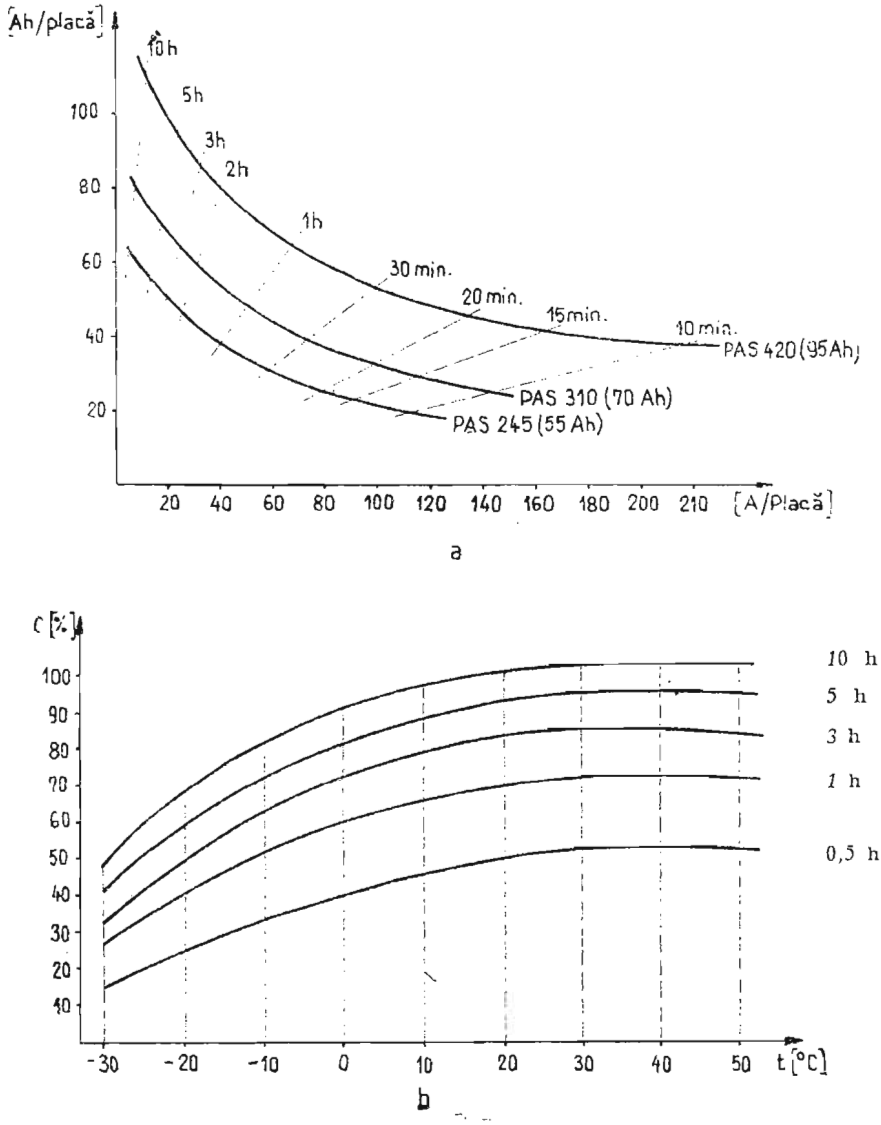


Fig. 1.39. Variația capacității plăcilor tubulare:
a — variația capacității cu regimul funcțional la temperatură constantă;
b — variația capacității, la un regim dat, cu temperatura.

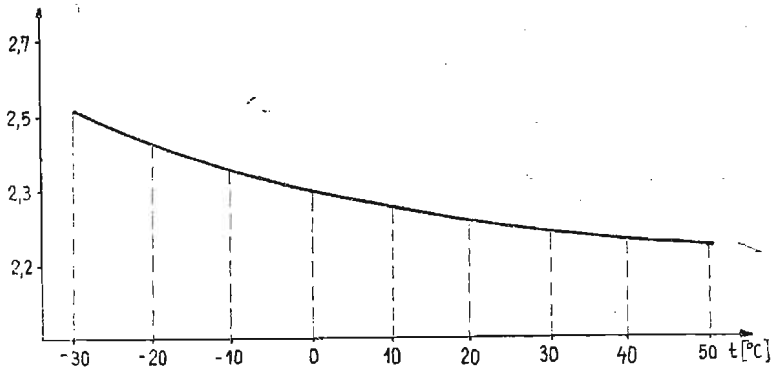


Fig. 1.40. Variația cu temperatura a tensiunii de încărcare în regim tampon.

În schimb, la încărcarea tampon, tensiunea trebuie adaptată temperaturii. Cu cît temperatura este mai joasă, cu atît tensiunea pe element trebuie să fie mai ridicată (v. fig. 1.40).

Acumulatoare staționare cu plăci pastate

În fabricație internă, acumulatoarele mici cu plăci de tip L_e intră în această categorie. Specificul acestor plăci este redat în tabelul 1.28.

Tabelul 1.28

Caracteristicile plăcilor L_e

Tipul plăcii	Capacitatea C_{10} [Ah]	Dimensiunile [mm]			Masa [kg]
		înălțimea	lățimea	grosimea	
Pozitivă	12	105	105	5	0,560
Negativă	—	105	105	4	0,280

Aceste plăci se asamblează în vase de sticlă, cu nervuri distanțiere, așa încît nu se mai folosesc membrane separatoare. Elementul se etanșează cu capac și adeziv bituminos și este prevăzut cu dop de umplere pentru electrolit, dop care are un orificiu pentru evacuarea gazelor. Elementul cu două plăci pozitive (asamblate cu trei negative) se numește L_e2, respectiv L_e3, L_e4, pentru trei sau patru plăci pozitive. Elementele se pot înscrie, asamblate în cutii-cadru, din lemn. După numărul și tipul elementului, bateriile se numesc $2L_e2$, $3L_e2$ sau $6L_e2$, respectiv $2L_e3$, $3L_e3$ etc.

În tabelul 1.29 s-au înscris bateriile (și caracteristicile acestora) realizate cu elemente L_e.

Figura 1.41 ilustrează aspectul unei baterii realizate cu elemente de tip L_e.

Elementele L_e și bateriile respective nu se mai fabrică în mod curent, ci numai la cerere, pentru comenzi speciale, dacă nu există echivalențe în fabricația de serie.

Modernizarea acestor elemente, în țările în care seria de fabricație justifică efortul financiar, s-a făcut în sensul asimilării unor monoblocuri, cu

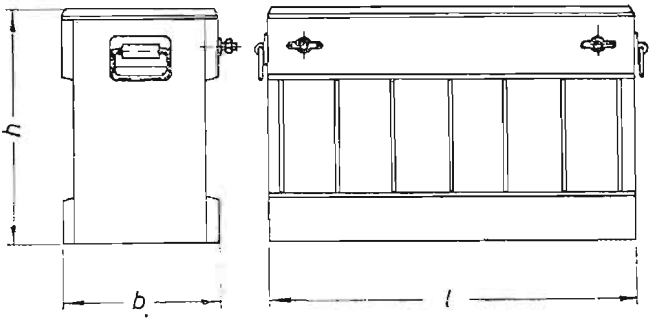


Fig. 1.41. Baterie tip L_e, compusă din șase elemente.

Tabelul 1.29

Caracteristici constructive și funcționale ale elementelor L_e și ale bateriilor realizate cu elemente L_e

	Tipul	Tensiunea [V]	Capacitatea C_{10} [Ah]	Dimensiuni exterioare maxime [mm]			Curentul max. de încărcare	Masa [kg]	
				lungimea	lățimea	înălțimea		Fără electrolit	Cu electrolit
Elemente	L_e2	2	24	74	125	170	2,4	3,350	4,110
	L_e3	2	36	96	125	170	3,6	3,950	5,050
	L_e4	2	48	121	125	170	4,8	5,000	6,800
Baterii	$2L_e2$	4	24	226	167	252	2,4	8,400	9,900
	$2L_e3$	4	36	282	167	252	3,6	10,000	12,200
	$2L_e4$	4	48	310	167	252	4,8	12,300	15,900
	$3L_e2$	6	24	312	167	252	2,4	12,500	14,750
	$3L_e4$	6	48	444	167	252	4,8	18,450	23,850
	$6L_e2$	12	24	386	167	256	2,4	24,500	29,000
	$6L_e3$	12	36	775	180	256	3,6	29,500	36,100
	$6L_e4$	12	48	860	130	256	4,8	36,700	47,500

3, 6 și chiar 12 celule, din material plastic transparent. Cînd plăcile L_e folosesc suport Pb-Ca, se realizează acumulatorul fără întreținere sau cu întreținere foarte redusă

Alte fabricații, și în special fabricațiile din S.U.A., folosesc și pentru acumulatoarele staționare plăci negative și pozitive pastate, de tipul fără întreținere pe suport Pb-Ca. Cu tehnologie clasică, mai puțin poluantă, se realizează acumulatoare cu durată de viață lungă (12—20 ani), care își conservă mult mai bine capacitatea.

În figura 1.42, diagramele *I* arată pierderea de capacitate în timp, la diferite temperaturi, pentru acumulatoare fără întreținere; diagrama *II* (punctată) ilustrează același lucru pentru acumulatorul clasic (Pb-Sb) la temperatura de 20°C.

Acumulatoarele staționare se folosesc, în general, înseriate în baterii. Zeci și chiar sute de elemente sau unități modul (de 6, 8 sau 12 V) se dispun

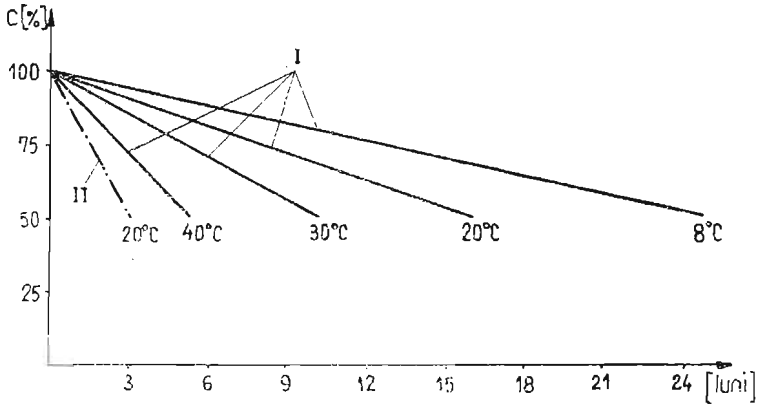


Fig. 1.42. Pierderile de capacitate prin autodescărcare:
I — acumulatoare fără întreținere (Sonnenschein); *II* — acumulatoare standard.

în încăperi separate, cu paviment antiacid, cu ventilație naturală sau forțată, pentru eliminarea hidrogenului și evitarea zonelor de aglomerare cu amestecuri explozive. În aceste condiții utilizarea cît mai rațională a spațiului disponibil, fără a se contraveni normelor de protecție, este o problemă deosebit de importantă.

Acumulatoarele în unități modul (monoblocuri de ebonită sau în cutii policelulare din material plastic) se pot așeza direct pe pardoseala de gresie sau mozaic antiacid a încăperii destinate (v. fig. 1.43, *a* și *b*).

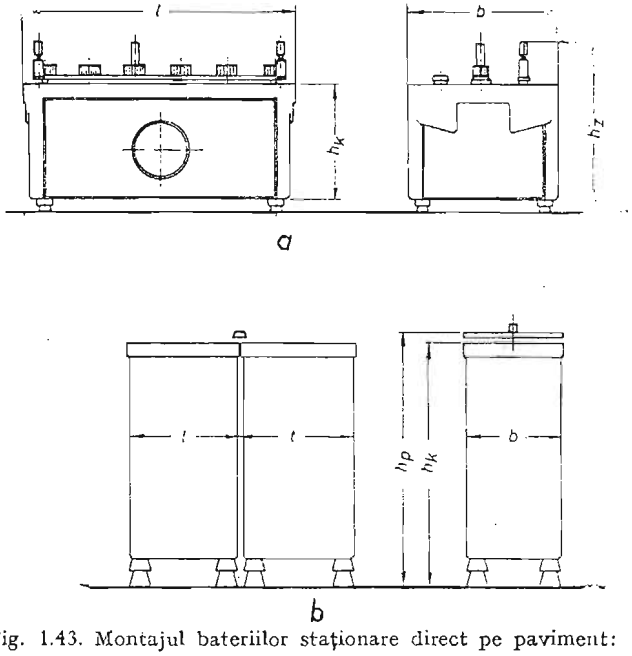


Fig. 1.43. Montajul bateriilor staționare direct pe paviment:
a — modul în monobloc de ebonită; *b* — vase uni sau policelulare din material plastic.

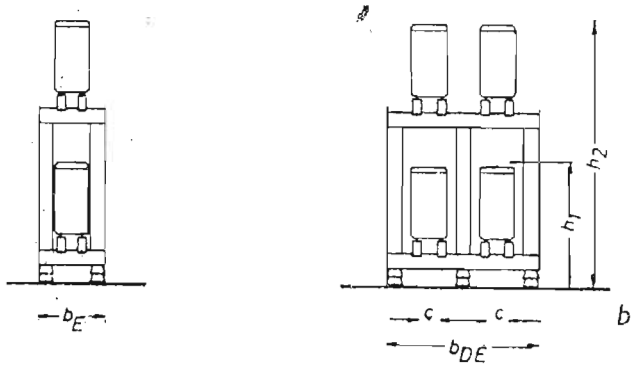


Fig. 1.44. Montajul elementelor mici:
a — simplu etaj; *b* — dublu etaj.

Unitățile mici (volum și greutate redusă) se pot așeza în același mod și etajat (v. fig. 1.44).

Elementele în vase de sticlă sau din material plastic transparent, înseriate în baterii de tensiuni ridicate, se așază pe postamente (lemn, material plastic sau rastele speciale) în dublu șir la același nivel, în dublu șir în treaptă și adeseori în patru șiruri, dublu treaptă (v. fig. 1.45, *a*, *b* și *c*).

În fabricația internă nu au fost încă asimilate acumulatoare staționare pe suport Pb-Ca, se generalizează însă tot mai mult acumulatorul staționar cu plăci tubulare, în vase de ebonită, etanșate cu adeziv bituminos. Unitățile modul de 6 și 8 V au fost realizate prin legături mixte serie-paralel robuste și protejate seismic. S-au asamblat și elemente de 800 Ah și 1540 Ah în vase transparente de material plastic prevăzute cu dopuri antideflagrante, asamblate în unități modul de 8 V, rezistente la solicitări seismice.

În tabelul 1.30 s-au înscris unitățile modul (baterii) de elemente staționare cu plăci tubulare, realizate în fabricația internă.

Miniacumulatoare

Acest tip de acumulatoare, de dimensiuni și capacități reduse, sînt destinate, în majoritatea cazurilor, alimentării aparaturii portabile. În R.F.G. aceste acumulatoare au o istorie mai lungă. Încă din 1949 ele au fost comer-

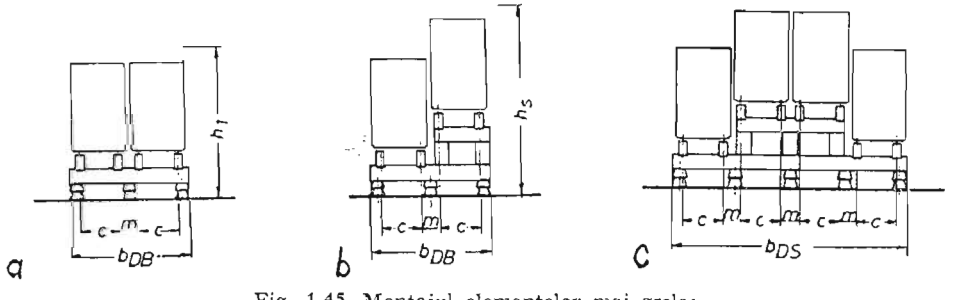


Fig. 1.45. Montajul elementelor mai grele:
a — dublu șir la același nivel; *b* — dublu șir în treaptă; *c* — patru șiruri în dublă treaptă.

Tabelul 1.30

Baterii staționare cu plăci tubulare

Denumirea bateriei	Numărul și tipul plăcii pozitive	Caracteristici electrice		Dimensiunile limită			Masa (aprox.) [kg]	
		Tensiunea [V]	Capacitatea [Ah]	Lungimea L	Lățimea l	Înălțimea h	Fără electrolit	Cu electrolit
6 S 120	3 / PAS 190	6	120	410	245	370	45	63
6 S 200	4 / PAS 190	6	160	410	245	370	50	67
6 S 200	5 / PAS 190	6	200	410	245	370	57	72
16 S 40	1 / PAS 190	16	40	305	485	425	55	84
6 S 200	4 / PAS 220	6	200	410	245	370	58,5	60,5
6 S 250	5 / PAS 220	6	250	410	245	370	61	75
6 S 300	6 / PAS 200	6	300	410	245	370	68	79
6 S 240	4 / PAS 245	6	240	410	245	370	57	71
6 S 300	5 / PAS 245	6	300	410	245	370	67	80
16 S 320	4 / PAS 310	16	320	471	470	620	227	275
16 S 400	5 / PAS 310	16	400	471	525	620	233	287
8 S 40	2×4 / PAS 310	8	640	471	525	620	227	270

cializate, în special pentru alimentarea fotoflașurilor. O construcție specială împiedică deversările de electrolit, iar pierderile de apă sînt reduse la limită prin utilizarea unor grătare de Pb-Ca. Pentru a se putea aprecia starea de încărcare și evita supraîncărcările, fiecare celulă este prevăzută cu o coloană de electrolit care conține trei bile de mărimi egale și densitate diferită. Cînd toate trei bilele s-au scufundat acumulatorul este descărcat; cînd toate trei se ridică, se oprește încărcarea, iar stările intermediare indică o încărcare parțială. Acest acumulator nu poate fi utilizat în poziție răsturnată.

În fabricația internă a fost realizat pentru iluminatul individual în subteran, acumulatorul destinat alimentării lămpii de cască. El are o construcție și greutate comparabilă cu alte realizări de acest gen în fabricația mondială (v. tabelul 1.31).

Tabelul 1.31

Caracteristici ale acumulatoarelor pentru lămpi portabile

Tipul	Fabricație	Tensiunea [V]	Capacitatea [Ah]	Dimensiunile de gabarit [mm]			Masa [kg] (baterie + far)
				lungimea	lățimea	înălțimea	
CB 8	SBAE — Belgia	4	9	145	37	210	2,705
Cq L2	EXIDE — Anglia	4	10	145	38	200	2,600
M 410	ACUMULATORUL R.S.R.	4	10	135	65	165	2,500

Figura 1.46 reprezintă ansamblul acumulator-lampă de cască LM 410 de fabricație R.S.R.. Acumulatorul respectiv reprezintă o sursă potrivită pentru lămpile portabile de șantier, pentru controlul nocturn al punctelor de macaz și al vagoanelor C.F.R., pentru iluminarea locului de muncă în sudurile de noapte ale armăturilor metalice sau în munca pe schele.

Acumulatorul de 4 V-10 Ah este format din două celule cu o placă pozitivă tubulară și două negative pastate. Separatorul, gen împîslitură, absoarbe electrolitul, iar partea rămasă liberă nu deversează nici în poziție răsturnată.

În minele grizutoase sau în locuri de activitate cu pericol de explozie, au fost preferate lămpile de acest gen cu acumulatoarele alcaline, în construcție etanșă (Ni-Cd). Perfectarea acumulatorului acid în construcție etanșă îi lărgește mult accesibilitatea și în aceste domenii.

Acumulatoarele cu plumb, în construcții etanșe, de dimensiuni mici, avînd costuri mai reduse, sînt preferate în alimentarea aparaturii portabile (lanterne, radiouri, minitelevizoare, foto, iluminat local de siguranță ș.a.). În figura 1.47 sînt ilustrate mai multe tipuri reprezentative.

Plăcile electrod, în majoritatea cazurilor, sînt de tipul Pb-Ca, reducîndu-se astfel valoarea autodescărcării (v. fig. 1.42) și consumul de apă prin creșterea supratensiunii de hidrogen. Electrolitul, imobilizat, sub formă de gel, își mărește sau micșorează vîscozitatea, în funcție de starea de încărcare a acumulatorului, însă nu iese din vas în orice poziție funcțională. Pentru gelifiere se folosesc mai multe procedee și substanțe (metil

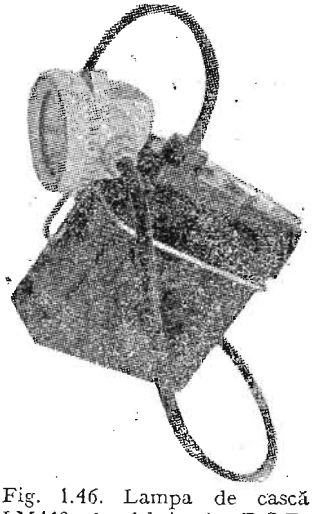


Fig. 1.46. Lampa de cască LM410 de fabricație R.S.R.

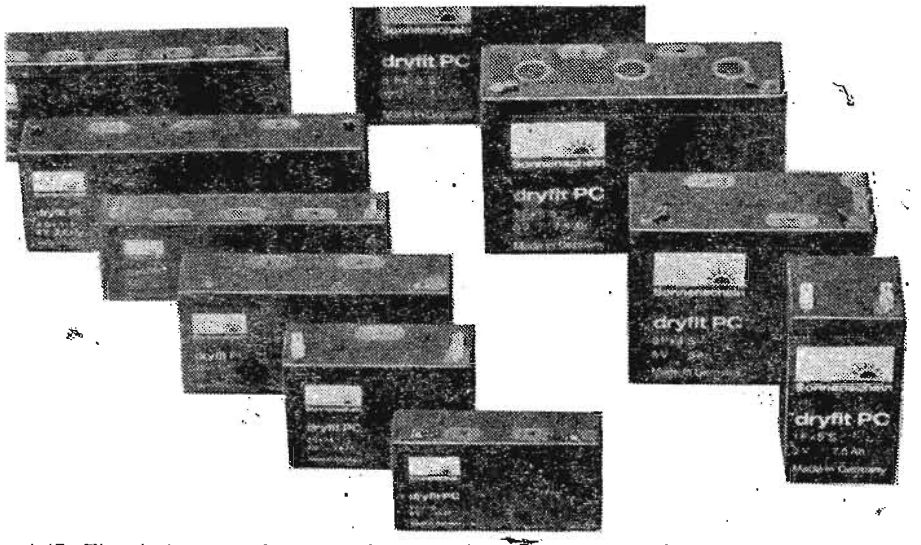


Fig. 1.47. Tipuri de acumulatoare acide cu plumb în construcție etanșă (Sonnenschein-R.F.G.).

celuloza, carboximetil celuloza, amidonul, acizi grași, albumină, silice ș.a.). Foarte indicat s-a dovedit a fi silicatul de sodiu, prin faptul că rezistența internă a acumulatorului crește mai puțin decît în cazul utilizării altor aditivi. Cu cît proporția de silicat de sodiu este mai mare cu atît timpul de gelifiere este mai redus și consistența gelului mai ridicată, însă se mărește rezistența internă și se reduce valoarea capacității disponibile.

Un amestec de cinci părți acid sulfuric de 1.280 $\pm$ 0,01 g/cm^3 cu o parte silicat de sodiu de 1,210 $\pm$ 0,01 g/cm^3 gelifiază în aproximativ 30 minute și are o consistență potrivită. În acest amestec se adaugă și 3—5% acid fosforic, care contribuie la creșterea numărului de cicluri funcționale, prin frînarea degradării plăcii pozitive.

Pentru imobilizarea electrolitului se folosesc în unele cazuri numai separatori absorbanți pe bază de fibre de sticlă și componenți celulozici de grosime corespunzătoare distanței dintre plăci.

Din motive de siguranță aceste acumulatoare sînt prevăzute cu ventile care se deschid la o anumită valoare a suprapresiunii interne și se închid, după degajare, fără să permită pătrunderea aerului atmosferic. În aceste situații, electrolitul fiind gelifiat nu iese odată cu gazele prin supapele de siguranță.

Acest gen de acumulatoare au atins un grad înalt de fiabilitate și fără să fie nevoie de nici un fel de întreținere (exceptînd încărcările periodice), pot asigura 300—500 cicluri funcționale. Diminuarea capacității, la temperaturi negative, este însă mai pronunțată decît la acumulatorul cu electrolit normal (v. fig. 1.48).

Miniacumulatorul etanșat ermetic reprezintă o realizare de vîrf în categoria celor fără întreținere și se atinge prin el nivelul de fiabilitate al acumulatoarelor alcaline. Dacă la acumulatoarele alcaline Ni-Cd, pentru ermetizare, a fost nevoie să se depășească dificultăți legate de: etanșare, de pasivizarea în timp a electrodului de cadmiu, de recombinarea nestoichiometrică a degajărilor

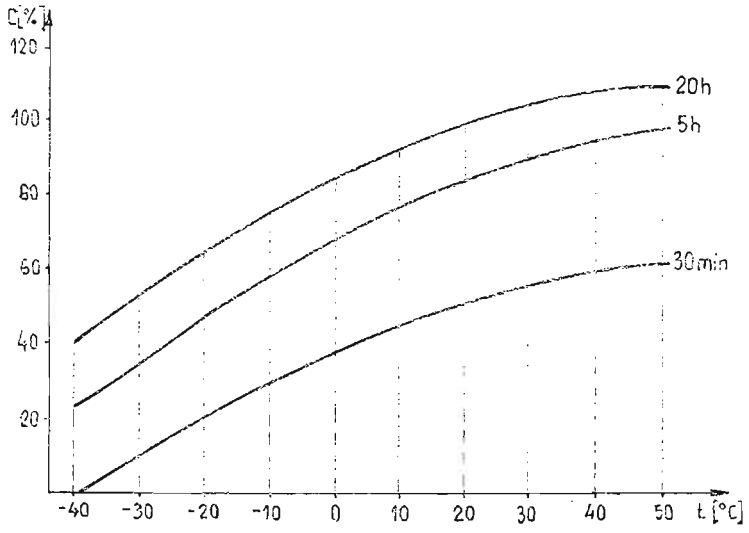


Fig. 1.48. Influența temperaturii asupra capacității acumulatoarelor cu electrolit gelifiat în diferite regimuri funcționale.

de hidrogen și oxigen, la acumulatorul acid, pentru ermetizare s-au ivit și alte probleme specifice: degajarea hidrogenului în timpul autodescărcării și utilizarea unei cantități de electrolit mult mai mare din cauza participării lui efective la reacțiile de conversie.

Pentru înlăturarea tuturor dificultăților legate de ermetizarea acumulatorului acid s-au abordat mai multe căi:

a. Supradimensionarea electrodului negativ. Ea conduce la eliminarea degajărilor de hidrogen, iar oxigenul rezultat la sfîrșitul încărcării sau la supraîncărcări se recombină la electrodul negativ care este în permanență parțial neîncărcat. Această soluție nu rezolvă problema hidrogenului degajat în procesul de autodescărcare, iar pe măsura ce durata de viață crește, plăcile negative își micșorează capacitatea prin compactizare și supradimensionare dispare.

b. Recombinarea catalitică a oxigenului și hidrogenului, regenerîndu-se în acest fel, ciclic, apa consumată în reacția de conversie. Din păcate, în mediul acid numai metalele nobile rezistă în postura de elemente de cataliză, făcînd soluția neeconomică.

Utilizarea altor substanțe catalitice (cum ar fi ftalocianinele) s-a dovedit practică, dar și în acest caz este nevoie să se mărească volumul acumulatorului ermetic, pentru capacități egale, față de cel fără întreținere și cu ventil de siguranță.

c. Utilizarea unui electrod auxiliar cu rol absorbant, format din suport de cărbune activ îmbibat cu săruri de metale prețioase (platină, paladiu, ruteniu). Acest electrod auxiliar poate fi imersat în electrolit, paralel cu electrozii principali, sau la suprafața electrolitului, între catodul și anodul elementului. Electrolitul are în componență acid fosforic și elemente de gelifiere (SiO_2 sau pectină). Încărcarea se face în două trepte și durează mult din cauza rezistenței interne mărite. Această soluție (brevetată în Japonia) dă rezul-

tate bune în prima parte a duratei de viață, fiindcă electrodul auxiliar îmbătrînește, își pierde eficiența și nu mai reține în întregime gazul rezultat la supraîncărcări. Și în acest caz este nevoie să se prevadă o supapă de siguranță care limitează domeniile de utilizare a acumulatorului. Folosirea metalelor prețioase, chiar și în cantități reduse, îi mărește mult prețul de cost și-l fac necompetitiv cu acumulatorul etanș alcalin.

Într-un patent american (4.277.546 din 7.07.81) se recomandă un alt tip de acumulator cu electrod auxiliar, complet ermetizat, care nu mai recurge la ventil de siguranță. Într-una din cele două variante se recomandă ca electrodul auxiliar să fie plasat între anod și catod. Electrodul auxiliar este format dintr-un amestec de material carbonic (grafit, negru de fum din acetilenă, cărbune activ) și o chinonă de solubilitate slabă și cu un potențial de oxido-reducere scăzut. Materialul conductiv (componenta carbonică) variază între 20 și 80%, iar componenta chinonă (de preferat hidroantrachinona) este complementară, 80—20%. Cu cît proporția de material carbonic, respectiv componenta conductivă este mai mare, regimul de încărcare poate fi mai rapid, iar cînd hidroantrachinona devine preponderentă se realizează o absorbție totală a gazelor la viteze de încărcare mai reduse. Electrozii normali au o constituție obișnuită, iar electrodul auxiliar se obține prin presarea amestecului cu circa 250 kgf/cm^2.

În cea de a doua variantă, pentru reducerea volumului la dimensiuni apropiate de cele obișnuite în fabricația curentă se recomandă alături de catod un anod combinat (v. fig. 1.49). Pe anodul obișnuit se adaugă un strat suplimentar format dintr-un amestec de 40% hidroantrachinonă sau 1, 2, 4, 7 tetrametilantrachinonă, cu 60% grafit. Acest amestec se presează pe anodul de plumb cu 250—350 kgf/cm^2. Pentru o mai bună rezistență mecanică a stratului adițional se pot adăuga lianți rezistenți la acțiunea acidului sulfuric (pulberi de polietilenă, polistiren ș.a.). Acești electrozi plasați într-un electrolit (6 N—H_2SO_4) și închiși ermetic într-un container de polipropilenă-copolimer, constituie elemente etanșe, care se pot încărca rapid (4—5 ore). Aria de utilizare a acestor elemente se poate extinde la toate produsele electronice, aparatură medicală, aparate de măsură și control, iluminatul local de siguranță etc.

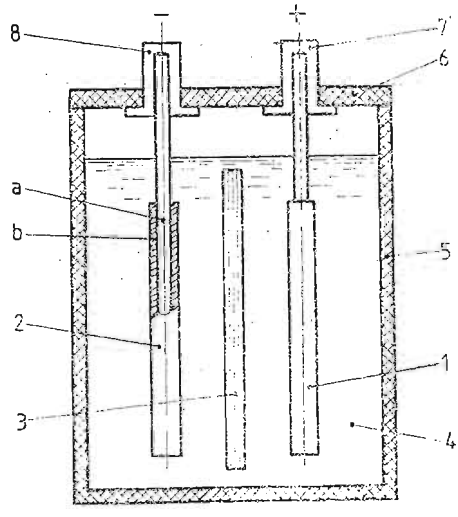


Fig. 1.49. Reprezentare schematică a unui element închis ermetic:

1 — catod; *2* — anod complex, cu miez de anod obișnuit (*a*) și strat absorbant (*b*); *3* — separator; *4* — electrolit; *5* — vas din polipropilenă; *6* — capac termoetanșat; *7* și *8* — borne.

Acumulatorul acid, în construcție complet etanșă (fără ventil de siguranță) poate fi utilizat cu succes în exploatări grizutoase (lămpi de mină), în medii cu pericol de foc sau explozie.

d. Acumulatoare etanșe cu electrozi spiralați de construcție cilindrică, interschimbabile cu elemente primare sau cu omoloagele lor alcaline, au fost

realizate în Europa (VARTA — R.F.G.) și în S.U.A. (Gates Energy ProductsDenver).

În figura 1.50 s-a reprezentat schematic construcția unui astfel de element.

La o durată de viață de 200 de cicluri el substituie un număr egal de elemente primare, iar costul, raportat la ciclul funcțional, este mult mai redus.

Trebuie precizat că plumbul este valorificat mai rațional în minielemente și în special în cele etanșe, iar creșterea duratei de viață echivalează cu un spor de fabricație fără consum de materiale și manoperă.

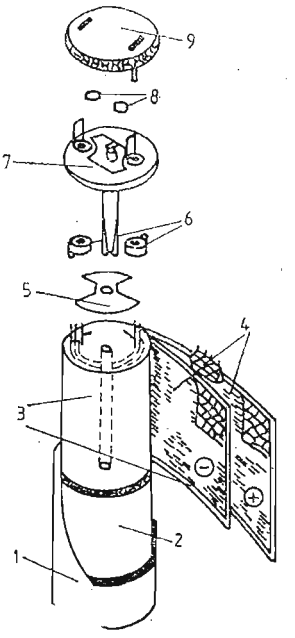


Fig. 1.50. Element cu electrozi de plumb spiralați, în construcție cilindrică: *1* — pahar metalic; *2* — pahar din plastic; *3* — separator complex (stratificat); *4* — electrozi spiralați; *5* — contacte; *6* — distanțier; *7* — ansamblu borne și supapă; *8* — tablete neutralizatoare; *9* — garnitura capac din material plastic.

1.4. ACUMULATOARE ALCALINE

Dacă la acumulatorul acid am întîlnit un singur cuplu de electrozi, pentru toate variantele constructive, la acumulatoarele alcaline întîlnim mai multe perechi de electrozi, care s-au diversificat într-un număr relativ ridicat de variante de construcție diferită. Astfel avem următoarele familii de acumulatoare: Ni—Cd, Ni—Fe; Ag—Zn; Ag—Cd; Ni—Zn, care s-au dezvoltat în paralel, coexistă în tehnica modernă și au domenii de utilizare specifice. Ponderea lor, însumată, în fabricația mondială de acumulatoare este mult mai mică decît a acumulatoarelor auto dacă ne referim la volumul de fabricație exprimat în unități fizice sau energetice. Valoric, discrepanța nu mai este atît de mare, întrucît valoarea a 1 Wh de acumulator alcalin este cu un ordin de mărime mai ridicată decît cea a 1 Wh de acumulator acid. Din motive de fiabilitate, de energie specifică ridicată, de miniaturizare, de etanșeitate, de protecția muncii, de conservare în orice stare de încărcare, de întreținere foarte redusă, acumulatoarele alcaline continuă să fie solicitate, în ciuda costurilor mari, de la bunurile de larg consum pînă la aplicațiile speciale din marină, aviație și cosmonautică.

Acumulatoarele alcaline au în urmă o istorie de aproape 90 ani, timp în care s-au operat îmbunătățiri de structură și asupra electrozilor și asupra construcției de ansamblu. Tehnica modernă a oferit noi tehnologii și a furnizat noi materiale, care au revoluționat industria acumulatoarelor alcaline nu numai prin noi concepții constructive ci și printr-un studiu de profunzime asupra structurii chimice și fizice a materiilor active. Spectrometrele, microscopul electronic, difractometrul cu neutroni, instrumentele de investigație radiochimică, porozimetrele electronice ș.a, au permis determinări cristalografice, porozități, suprafețe specifice, structuri granulometrice, imposibil de

realizat cu aparatura primelor decenii. Specialistul în acumulatoare a avut multe de învățat de la fizicianul de corp solid în privința metalurgiei pulberilor și a conductivității termice și electrice, de la electrochimist teoria dublului strat, cinetica recombinărilor de conversie și termodinamica electroliților lichizi. De la o artă manufacturieră s-a ajuns în prezent la o știință complexă cu implicații directe asupra tehnologiilor, materialelor utilizate, metodelor de analiză și control, respectiv asupra dinamicii salturilor calitative și cantitative din fabricațiile moderne.

1.4.1. Acumulatorul Ni-Cd

Inventat de Waldemar Jungner în 1899, se produce și se comercializează începînd cu 1909 în Suedia, se asimilează curînd și de alte țări industrializate, iar după al doilea război mondial fabricația lui este asimilată în toate țările cu tehnică de vîrf.

Se fabrică în mai multe variante de electrozi: tubulari, casetați, sinterizați. Electrozii sinterizați reprezintă un stadiu avansat și de actualitate în tehnologia acestui acumulator și prin ei s-a putut diversifica, capacitiv, de la microelemente de 0,05 Ah pînă la unități de sute de Ah, în construcții buton, cilindrice sau prismatice. După acumulatorul acid cu plumb, acest tip de acumulatoare are ponderea de fabricație cea mai mare și aria de utilizare cea mai răspîndită.

1.4.1.1. REACȚIA DE BAZĂ. TRANSFORMĂRI ENERGETICE

Mecanismul de reacție pentru acest cuplu de electrozi este:

La anod: (—)

$$Cd + 2\ OH \rightleftarrows Cd(OH)_2 + 2e \qquad (1.69)$$

(stare încărcată) (stare descăracată)

Energia liberă de reacție, $\Delta G^\circ = -37{,}286$ kcal/mol $= -156\,716$ J/mol.

$$\text{Rezultă: } E^\circ(-) = \frac{-156\,116}{2 \cdot 96\,487} = +0{,}809 \text{ V.}$$

La catod (+):

$$2\ NiOOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 \qquad (1.70)$$

(stare încărcată) (stare descărcată)

Energia liberă de reacție: $\Delta G^\circ = 22{,}584$ kcal/mol $= 94\,560$ J/mol.

$$E^\circ = \frac{94\,560}{2 \cdot 96\,487} = -0{,}490 \text{ V.}$$

Reacția globală:

$$2\ NiOOH + Cd + 2H_2O \rightleftarrows 2\ Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 \qquad (1.71)$$

(stare încărcată) (stare descărcată)

Se angajează un consum de materie activă pentru fiecare Ah:

$$3{,}42 + 2{,}10 + 0{,}67 = 3{,}46 + 2{,}73 = 6{,}19 \text{ g/Ah}.$$

Diferența de potențial (tensiunea în gol) în condiții standard este:

$$E^\circ = \frac{94\,561 - (-156\,116)}{2 \cdot 96\,487} = 1{,}299 \text{ V/element, sau:}$$

$$E^\circ = -E^\circ(+) + E^\circ(-) = 0{,}490 + 0{,}809 = 1{,}299 \text{ V/element.}$$

Pentru consumul teoretic de 6,19 g/Ah și tensiunea 1,299 V/element rezultă o energie specifică (teoretică) de:

$$\frac{1}{6{,}19} \cdot 1{,}299 \cdot 1000 = 209 \text{ Wh/kg.}$$

Cum tensiunea medie este de circa 1,2 V/element energia specifică (teoretică medie este mai mică:

$\frac{1}{6{,}19} \cdot 1{,}2 \cdot 1000 = 194$ Wh/kg, valoarea care nu depășește cu mult pe cea a acumulatoarelor acide cu plumb.

1.4.1.2. PARAMETRI SPECIFICI

• **Tensiunea.** Tensiunea în circuit deschis este de aproximativ 1,3 V/element, în stare complet încărcată și practic nu depinde de densitatea electrolitului pentru temperaturi normale de lucru. La temperaturi joase influența densității electrolitului se resimte puternic (v. fig. 1.51).

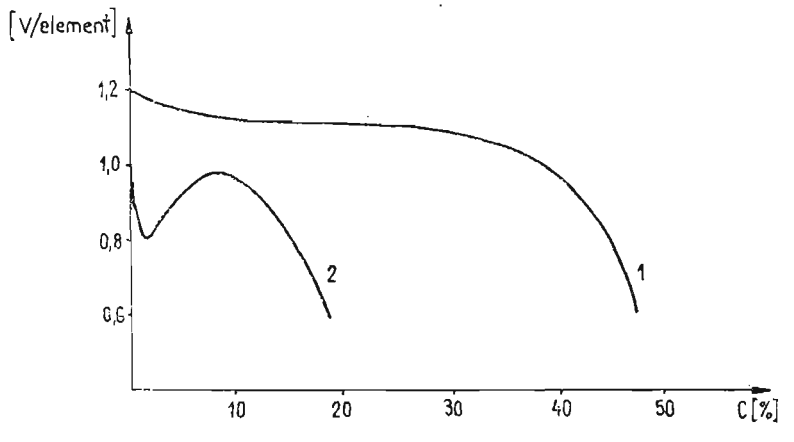


Fig. 1.51. Influența concentrației electrolitului la temperaturi joase (−40°C) pentru descărcarea în regim de 1 h (0,2 C_5):

curba *1* — pentru electrolit de 1,40 g/cm³; curba *2* — pentru electrolit de 1,30 g/cm³.

Şi temperatura influenţează în mai mică măsură valoarea tensiunii. În tabelul 1.32 s-a înscris valoarea tensiunii în funcţie de temperatură pentru un acumulator nou, pentru unul la jumătatea duratei de viaţă şi respectiv pentru acumulatorul în stadiul final.

Tabelul 1.32

Variaţia tensiunii cu temperatura la o descărcare în regim de 10 h (C_{10}) — elemente Ni-Cd

Stadiul de viaţă	Valoarea tensiunii [V] pentru diferite valori ale temperaturii [°C]							
	−20	−10	0	+10	+20	+30	+40	+50
iniţial	1,285	1,295	1,305	1,310	1,315	1,320	1,325	1,325
mediu	1,165	1,180	1,200	1,215	1,220	1,225	1,230	1,230
final	1,075	1,090	1,095	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100

Tensiunea variază însă cu regimul de descărcare, la o temperatură dată. În figura 1.52 s-a reprezentat, pentru acumulatoare cu plăci sinterizate, de fabricaţie SAFT — Franţa, curbele de variaţie a tensiunii pentru diferite regimuri funcţionale.

Tensiunea la borne se modifică datorită căderii de tensiune pe rezistenţa internă a elementului ($\Delta U = R_i \cdot L$, iar $U = E - \Delta U$).

La acumulatorul Ni-Cd, şi la cele alcaline, în general, rezistenţa internă se modifică mai puţin cu starea de încărcare datorită faptului că electrolitul participă în foarte mică măsură, practic în cantitate neglijabilă, la reacţia de conversie, încît el în procesul de descărcare nu afectează rezistenţa internă. De aceea, curbele $U = f(t)$, pentru o valoare dată a curentului de sarcină, au un palier mult mai constant pe aproape toată durata descărcării.

La încărcare, tensiunea creşte cu valoarea căderii de tensiune pe rezistenţa internă şi cu atît mai mult cu cît temperatura de încărcare este mai joasă ($U = E + \Delta U$).

În tabelul 1.33 sînt trecute creşterile în timp ale tensiunii de încărcare pentru diferite temperaturi, la un curent constant $I = 0{,}12\ C$.

Şi la acumulatoarele Ni-Cd, la descărcare, tensiunea are o valoare iniţială, o valoare medie şi o valoare finală, mărimi care depind de regimul de descăr-

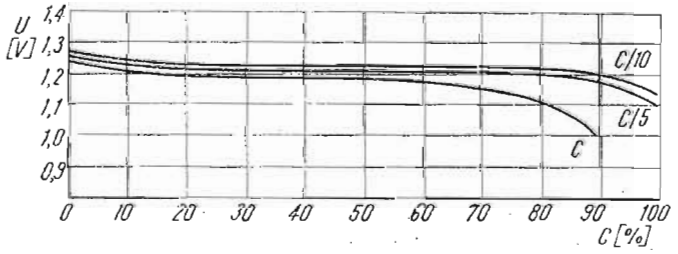


Fig. 1.52. Curbele de variaţie a tensiunii pentru diferite regimuri funcţionale (elemente Ni-Cd, format buton — SAFT).

Tabelul 1.33

Variația tensiunii de încărcare în timp, pentru diferite valori ale temperaturii (elemente Ni-Cd)

Temperatura de încărcare	Valoarea tensiunii [V] la diferite momente ale încărcării [h]						
	0	2	4	6	8	10	12
−25°C	1,31	1,35	1,37	1,38	1,40	1,42	1,43
0°C	1,33	1,38	1,41	1,43	1,45	1,47	1,48
−20°C	1,37	1,40	1,43	1,48	1,53	1,55	1,56

care. Tensiunea limită finală trebuie respectată cu mai multă strictețe decît la acumulatoarele acide, fiindcă sub acest prag ea scade brusc și pot avea loc inversări de polaritate. În figura 1.53 s-au înregistrat curbele de variație a tensiunii, la descărcarea unui element cilindric, în diferite regimuri — sarcină, la — 20° C.

• **Rezistența internă.** Ca și la acumulatoarele acide, rezistența internă are trei componente: polarizarea de activare, polarizarea de concentrație și ohmică, care formează împreună impedanța internă. La curenți mici polarizarea de activare este preponderentă în valoarea impedanței interne; la curenți mari cînd reacțiile se desfășoară rapid și difuzia nu poate ține pasul, polarizarea de concentrație este componenta majoră, iar la temperaturi joase prevalează componenta ohmică. Se subînțelege că, în toate cazurile, în valoarea impedanței interne se regăsesc cele trei componente, însă în proporții diferite.

În procesul de încărcare-descărcare și în special în regimurile rapide, membrana separatoare are un rol important, de calitatea ei depinzînd în bună măsură performanțele acumulatorului. În tabelul 1.34 s-a înscris rezistența

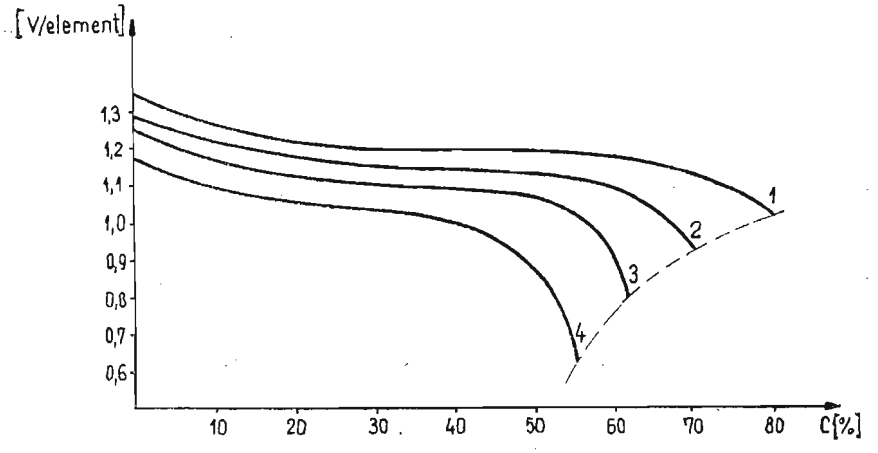


Fig. 1.53. Variația tensiunii pentru descărcări la —20°C, în diferite regimuri: *1* — descărcare cu 0,2 *C*; *2* — descărcare cu 0,5 *C*; *3* — descărcare cu 1 *C*; *4* — descărcare cu 2 *C*.

Tabelul 1.34

Rezistența specifică în soluție de KOH de 1,320 g/cm³ la 25° C

Membrana separatoare	Grosimea [10^{-3} mm]		Rezistența specifică [$\Omega \cdot cm^2$]
	în stare uscată	în stare umedă	
Celofan	41	102	0,065
Acrilonitril — PVC (copolimer)	104	125	0,148
PVC	152	147	0,660
Polietilenă	122	124	0,161
Polimetarilat reticulat	122	90	0,485

specifică, în soluție electrolit de KOH, cu densitatea de 1,320 g/cm³, la temperatura de 25° C, pentru diferite membrane separatoare folosite în fabricațiile curente.

Pentru regimurile rapide se preferă o membrană cu rezistență mică. Rezistența internă depinde și de tipul de placă cu care se realizează acumulatorul. Acumulatoarele cu plăci tubulare au cea mai mare rezistență internă, iar cele cu plăci sinterizate, cea mai redusă.

În tabelul 1.35 se dă rezistența internă pentru diferite tipuri de electrozi, la temperatura de 25°C. Rezistența internă la același tip de placă depinde de capacitatea acumulatorului. Valoarea înscrisă în tabel se împarte cu valoarea capacității în regim de 5 h (C_5) și se obține rezistența internă, pentru starea complet încărcată, a acumulatorului respectiv.

Tabelul 1.35

Valoarea rezistenței interne pentru diferite tipuri de plăci

Tipul de acumulator	Rezistența internă [$\Omega \cdot C_5$]
Cu plăci tubulare	0,36
Cu plăci casetate normale	0,22
Cu plăci casetate (subțiri)	0,10
Cu plăci sinterizate, normale	0,06
Cu plăci sinterizate — folie	0,03

La plăci de același tip, valoarea rezistenței variază, în stare încărcată, foarte puțin cu forma constructivă (v. tabelul 1.36) la temperaturi cuprinse între 15 și 35°.

Rezistența internă este influențată și de cantitatea de electrolit, în special la descărcări rapide și la temperaturi negative.

În tabelul 1.37 s-a înscris variația rezistenței interne pentru un element cilindric, de 4 Ah, în funcție de cantitatea de electrolit pe element.

Tabelul 1.36

Valoarea rezistenței interne pentru plăci sinterizate (acumulator de construcție etanșă în stare complet încărcată)

Tipul de element	Rezistența internă [Ω] ($R\,C_5$)	
	La + 25°C	La — 18°C
Buton	0,04	0,08
Cilindric	0,035	0,07
Prismatic	0,035	0,035
Prismatic cu ventil	0,03	0,06

Tabelul 1.37

Variația rezistenței interne în funcție de cantitatea de electrolit (densitatea 1,30 g/cm³ la 25i C) pentru un element cilindric de 4 Ah

	Cantitatea de electrolit [ml KOH]			
	9,5	11,5	13,0	16,0
Rezistența internă [mΩ]	12,20	8.45	8,30	7,65

Determinant pentru rezistența internă a unui acumulator Ni-Cd, mai mult chiar decît tipul de placă sau cantitatea de electrolit, este construcția specifică: la acumulatorul capacitiv, destinat regimurilor ușoare, electrozii sînt mai groși, membranele separatoare sînt mai robuste și corespunzătoare distanței mai mari dintre plăci; la acumulatorul de putere, care trebuie să furnizeze curenți mari, electrozii sînt subțiri și în număr mai mare, iar membranele separatoare de asemenea mult mai subțiri. Între cele două tipuri constructive rezistența internă are valori mult diferite (v. tabelul 1.38), care depind la rîndul lor de starea de încărcare a acumulatorului.

Tabelul 1.38

Valoarea rezistenței interne în funcție de tipul constructiv și de starea de încărcare (tipul de plăci casetate)

Tipul constructiv		Rezistența internă (R_iC_5) [mΩ]									
		Starea de încărcare [%]									
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Acumulator pentru regimuri ușoare	0°C	275	277	280	300	320	340	375	450	600	900
	25°C	200	201	203	205	210	225	240	260	290	400
Acumulator pentru regimuri rapide	— 18°C	120	120	120	122	125	150	200	220	350	700
	0°C	60	60	60	60	63	70	80	100	150	210
	25°C	45	45	47	50	55	60	75	80	100	125

De remarcat că la tipul de plăci casetate (pocket) rezistența internă este mai mare, la temperaturi egale, decît cea realizată cu plăci sinterizate (v. tabelul 1.36). Se constată că rezistența internă variază relativ puțin, la o temperatură dată, pînă ce capacitatea scade sub 40% din valoarea inițială, chiar și la temperaturi negative. Așa se explică utilizarea cu precădere a acestor acumulatoare la temperaturi joase.

Pentru determinarea exactă a rezistenței interne, variația ei cu starea de încărcare și cu temperatura, se poate utiliza metoda și montajul din figura 1.13 (cap. 1.3.3.2).

• **Capacitatea.** Capacitatea acumulatoarelor Ni-Cd este mult mai independentă de regimul de descărcare și nu este afectată de conservarea în stare încărcată sau complet descărcată, și nu implică nici o încărcare periodică.

Acumulatorul cu plăci casetate are o plajă de capacitate cuprinsă între 5 și 1 200 Ah și este foarte rezistent la solicitări mecanice (șocuri, vibrații, impact seismic) sau electrice (supraîncărcare, scurtcircuit sau inversări de polaritate). În fabricația mondială se regăsesc trei tipuri constructive: acumulatoare capacitive (low-rate cells), cu regimuri joase de descărcare, acumulatoare de solicitări medii (medium rate cells) acumulatoare de putere (high rate cells) adaptate pentru curenți mari. Primele au plăci electrod de grosime mare (pozitiva 4,5—5,0 mm, negativa 3,0—3,5 mm). Cele medii au plăci de grosime mai redusă (pozitiva 3,5—4,0 mm, negativa 2,5—3,0 mm), iar cele de putere au plăci mai multe și mai subțiri (pozitiva 2,0—2,5 mm, negativa 1,8—2,0 mm).

În funcție de tipul de placă, pentru un anumit regim de descărcare, se obțin valori diferite pentru tensiunea inițială și finală și pentru capacitatea disponibilă.

În tabelul 1.39 s-au înscris aceste valori pentru descărcări în regim de curent constant la 25°C.

Tabelul 1.39

Caracteristicile descărcării sub curent constant a acumulatoarelor Ni-Cd cu plăci de grosime diferită (C = capacitatea nominală în regim de 5 h)

Tipul de acumulator	Caracteristici electrice			
	regimul de descărcare (A)	Tensiunea		capacitate disponibilă (%)
		inițială	finală	
Acumulatoare capacitive Pozitiva 4,7 mm Negativa 3,1 mm	2 × C	0,85	0,40	65
	0,2 × C	1,30	1,05	95
Acumulator pentru regimuri medii Pozitiva 3,85 mm Negativa 2,6 mm	2 × C	1,05	0,65	75
	0,2 × C	1,32	1,00	100
Acumulatoare pentru regimuri înalte (de putere) Pozitiva 2,45 mm Negativa 1,9 mm	2 × C	1,25	0,95	85
	0,2 × C	1,35	1,10	100

Plăcile sinterizate sînt în general mult mai subțiri decît tipul de placă casetat și de aceea au capacitate mai ridicată și în regimuri de descărcare la temperaturi joase și în regimuri rapide. Capacitatea lor este mai puțin afectată de temperatură și de mărimea sarcinei decît la oricare altă sursă secundară, iar încărcarea se poate face rapid (sub curenți mari) și la temperaturi joase. Se fabrică în serii industriale de capacități cuprinse între 0,5 Ah și 400 Ah în construcție cu ventil și între 0,20 mAh și 200 Ah în construcție etanșă.

Tipurile de acumulatoare cu ventil sînt și ele grupate în acumulatoare capacitive, de solicitări medii și de regimuri înalte, dar pentru fiecare tip curenții de sarcină sînt mai mari și tensiunile mai ridicate decît la omoloagele lor cu plăci casetate. În tabelul 1.40 s-au înscris tensiunile și capacitatea realizate pentru solicitări sub curenți constanți, pentru cele trei tipuri de placă.

Tabelul 1.40

Caracteristicile de descărcare pentru diferite tipuri de plăci sinterizate la 25° C

Tipul de acumulator	Parametrul	Valori realizate sub sarcini de [A]:						
		4	20	50	100	150	200	300
1	2	3	4	5	6	7	8	9
High-rate	Tensiunea [V]							
	— inițial	1,32	1.25	1.20	1,18	1,16	1,14	1,00
	— final	0,80	0.80	0,70	0,70	0,70	0,60	0,60
	Capacitatea [%]	100	94	92	85	80	75	60
Medium-rate, 24 Ah	Tensiunea [V]							
	— inițial	1.35	1,27	1.20	1,18	1,16	1,14	—
	— final	0,80	0.80	0.70	0,70	0,60	0,60	—
	Capacitatea [%]	95	90	84	75	64	55	—
Low-rate 25 Ah	Tensiunea [V]							
	— inițial	1,38	1,35	1,20	1,17	1,13	—	—
	— final	0,80	0,80	0,70	0,70	60,0	—	—
	Capacitatea [%]	95	85	75	58	52	—	—

Comparînd valorile din acest tabel cu cele din tabelul 1.39 se constată superioritatea funcțională a plăcilor sinterizate față de tipul casetat.

Electrolitul folosit, pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate, este o soluție apoasă de KOH avînd greutatea specifică cuprinsă între 1,247 g/cm³ și 1,300 g/cm³. Punctul de îngheț pentru valoarea inferioară este de — 42°C, iar la cea superioară —66°C. Pentru utilizări speciale se preferă electrolitul mai dens. Dacă totuși, în cazuri deosebite, îngheață acumulatorul, efectul este pasager, pentru că după ce s-a dezghețat, se obțin performanțele normale. Aceasta se datorește faptului că este vorba de o cantitate redusă de electrolit pe celulă și creșterea în volum, prin congelare, nu afectează rezistența celulei, iar electrozii sinterizați sînt robuști și nu se deformează.

Plăcile sinterizate sînt în general subțiri, uneori de grosimea unei folii de membrană separatoare, și de aceea la o capacitate dată intră multe plăci, iar suprafața aparentă ca și cea reală, este mult mai mare decît la celelate tipuri de electrozi. Așa se explică faptul că și la descărcări avînd curenți de ordinul 30 *C*—40 *C* se obțin capacități relativ mari (v. fig. 1.54).

• **Randamentul.** Randamentul, ca și la acumulatorul acid, se poate exprima în două moduri:

a. Raportul dintre cantitatea de electricitate debitată la o descărcare completă și cantitatea consumată pentru o încărcare deplină [v. relația (1.35)].

b. Raportul energetic, respectiv: Wh debitate supra Wh consumate la încărcare [v. relația (1.36)].

Randamentul rezultat din raportul cantităților de electricitate este superior celui provenit din raportul energiilor, datorită faptului că valoarea medie a tensiunii de încărcare este sensibil superioară valorii medii a tensiunii de descărcare.

Randamentul capacitiv, pînă la o încărcare de circa 70% din capacitatea nominală este de peste 95%. Continuînd încărcarea spre 80, 90 și respectiv 100%, randamentul scade pentru că o mare parte din cantitatea de electricitate consumată la încărcare se pierde în degajările de oxigen, respectiv hidrogen, la cei doi electrozi. În regimurile rapide randamentul este mai bun decît în cele joase (75% față de 62%). Randamentul scade cu temperatura și în special randamentul energetic, fiindcă la temperaturi joase tensiunea de încărcare este foarte ridicată, în timp ce tensiunea medie de descărcare este mult mai redusă decît cea de regim normal de temperatură. În general, pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate de regim înalt factorul de încărcare se ia 1,2 (corespunzător unui randament energetic de 75%), iar pentru acumulatoarele capacitive, de regimuri joase (cu plăci sinterizate sau casetate) factorul de încărcare se ia 1,4 (corespunzător unui randament energetic de 62%).

• **Autodescărcarea.** Autodescărcarea acumulatoarelor Ni-Cd este mai redusă decît cea a acumulatorului acid, în special la temperaturi joase. În timpul depozitării, o parte a capacității disponibile se pierde datorită:

— impurităților din electrozi;

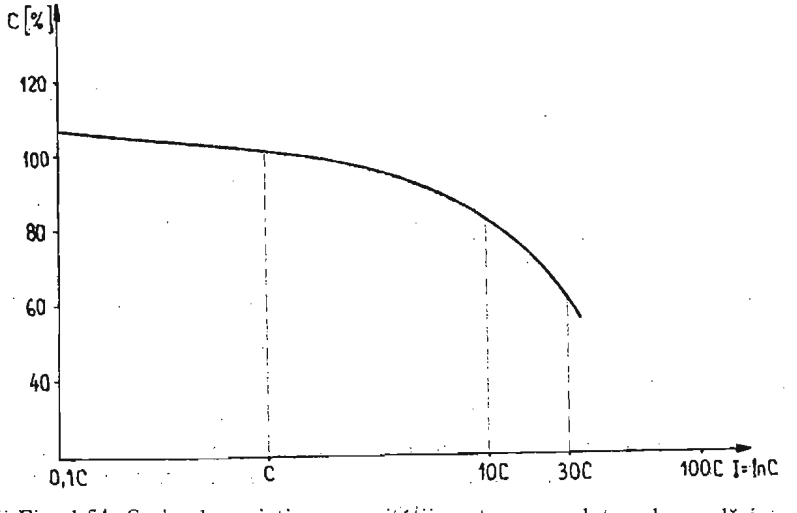


Fig. 1.54. Curba de variație a capacității pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate, în funcție de valoarea curentului sarcină, la 25°C (*C* — capacitatea în regim de 5 h).

— impurităților din electrolit;
— separatorului, în special în partea a doua a vieții acumulatorului.

Dintre impuritățile care au o influență toxică asupra catodului se menționează magneziul și siliciul. Se recomandă ca aceste substanțe să nu intre (raportat la conținutul de nichel) în proporție mai mare de 0,03%. Un conținut de magneziu de 1,1% reduce capacitatea cu aproximativ 10%, iar un conținut de siliciu de numai 0,4% reduce capacitatea cu peste 20%.

Prezența fierului reduce supratensiunea de hidrogen cu aproximativ 40 mV pe electrodul de nichel și activează autodescărcarea.

Prezența litiului are, în general, o influență pozitivă. LiOH introdus în electrolit îi mărește durata de viață și capacitatea, mai ales la temperaturi joase. Prezența litiului împiedică acumularea de $Ni(OH)_2$ în cristale mari, respectiv păstrează masa activă în stare fin dispersată, îi frînează îmbătrînirea și prin aceasta și creșterea autodescărcării în timp. Peste o anumită valoare însă, litiul are efecte negative: el provoacă formarea compusului inert $LiNiO_2$ care reduce simțitor capacitatea.

Autodescărcarea se datorește, în cea mai mare parte, pierderii de oxigen în timpul conservării. Această pierdere este mai importantă în primele zile de depozitare, după o încărcare completă, din cauza descompunerii oxizilor superiori de nichel. Potențialul oxidant al catodului proaspăt încărcat iese din domeniul de stabilitate a apei și face ca aceasta să aibă un rol reducător, într-un proces electrochimic exprimat prin:

$$2\ NIO_2 + H_2O \rightarrow 2\ NiOOH + \frac{1}{2}\ O_2$$

Pe măsură ce potențialul electrodului scade spre valoarea de echilibru, reacția încetează. Autodescărcarea continuă însă într-o reacție pur chimică, de viteză foarte redusă:

$$2\ NiOOH + H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + \frac{1}{2}\ O_2$$

Dacă se introduc însă în compoziția masei active compuși de cadmiu în proporție de 5—10%, în raport cu conținutul de nichel, autodescărcarea se reduce cu aproximativ 12%.

Statistic s-a constatat că după 6 luni de depozitare la temperatura de 25°C valoarea medie a autodescărcării este:
— pentru elemente cu ventil și plăci casetate 25%;
— pentru elemente cu ventil și plăci sinterizate 30%;
— pentru elemente etanșe cu plăci casetate 40%;
— pentru elemente etanșe cu plăci sinterizate 80—90%.

Trebuie subliniat faptul că acumulatoarele Ni-Cd, etanșe, cu plăci sinterizate au o valoare a autodescărcării de nivelul acumulatorului acid, normal, însă mult mai mare decît cea a acumulatoarelor respective de construcție etanșă, fără întreținere.

Autodescărcarea scade, respectiv crește, cu temperatura. După o depozitare de 6 luni la o temperatură de — 18°C acumulatoarele cu plăci sinterizate, neetanșe, au o pierdere de capacitate sub 10%. La +50°C, pierderea de capacitate este de peste 50% după numai trei săptămîni de depozitare,

iar la +75°C (temperatură limită superioară pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate) după trei-patru zile pierderea de capacitate depășește 50%. În figura 1.55 s-au trasat curbele de autodescărcare la diferite temperaturi, pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate neetanșe.

Important este însă faptul că și după o lungă perioadă de depozitare, cînd pierderea de capacitate este totală, procesul nu este ireversibil. O încărcare obișnuită este suficientă pentru a-i reda acumulatorului întreaga capacitate.

• **Durata funcțională.** Durata funcțională a acumulatoarelor Ni-Cd se dă fie în număr de cicluri încărcare-descărcare, fie în ani de activitate. Nivelul capacitiv al unei baterii epuizate se ia în funcție de aplicații și el este cuprins între 80 și 60% din capacitatea nominală.

Este deosebit de dificil de a preciza limitele vieții unui acumulator Ni-Cd. Ele depind de:

— tipul de placă electrod;
— condițiile de exploatare (profunzimea descărcării, supraîncărcării, temperatura medie, solicitările mecanice ș.a.)
— calitatea membranei separatoare și rezistența ei în timp;
— cantitatea de hidroxid de litiu adăugată în electrolit;
— calitatea fabricației.

Acumulatoarele cu plăci casetate sînt mai robuste și au o durată de viață mai ridicată. În funcție de condițiile de exploatare, numărul de cicluri funcționale este cuprins între 1 000 și 4 000, iar durata de viață estimată în timp este de 10—15 ani. Cea mai bună durată de viață se realizează la descărcări parțiale (mai mici de 50% din capacitatea nominală) cu temperaturi de lucru (în special la încărcare) mai mici de 35°C. Cantitatea indicată de LiOH este de 45—50 g/litru de electrolit, pentru obținerea unui număr cît mai ridicat de cicluri funcționale.

Acumulatoarele cu plăci sinterizate au plăci mai subțiri și sînt mai puțin zistente a exploatări cu nivel ridicat de solicitări mecanice. În funcție

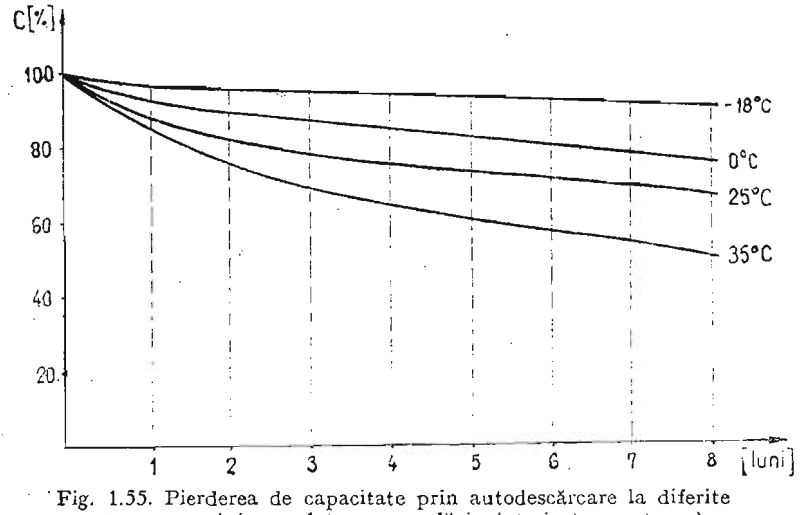


Fig. 1.55. Pierderea de capacitate prin autodescărcare la diferite temperaturi (acumulatoare cu plăci sinterizate, neetanșe).

de condițiile de exploatare ele realizează 1 000—2 000 de cicluri funcționale, respectiv 8—15 ani. Pentru valoarea superioară a duratei de viață se vor respecta următoarele indicații (și implicit pe cele ale producătorului):

— se evită pe cît posibil descărcările profunde și mai ales repetate inversări de polaritate;

— se lucrează (în special la încărcare) sub 45°C;

— pentru repetate descărcări profunde, la temperaturi mai ridicate se recomandă 15—30 g de LiOH/litru electrolit;

— la elementele cu ventil, dacă nu se poate împiedica carbonatarea electrolitului, conținutul de K_2CO_3 se verifică periodic și se menține sub 100 g/l.

Elementele cu plăci sinterizate de construcție etanșă au o durată funcțională ridicată (1 000—3 500 cicluri) în condiții de explotare corespunzătoare:

— exploatarea să se facă pe cît posibil la temperaturi cuprinse între 20—30°C. Temperaturile prea joase sau prea înalte pot limita prematur durata de viață;

— să se evite descărcările profunde. Durata de viață scade sensibili cu profunzimea descărcărilor (v. fig. 1.56);

— să se evite încărcările rapide la temperaturi joase. Astfel de încărcări provoacă degajări de hidrogen la electrodul negativ (din cauza încărcării mai leneșe a acestuia în condițiile respective) și suprapresiunea interioară poate degrada elementul.

Prin îmbunătățirile tehnologice, utilizarea unor materiale de puritate ridicată, prevenirea carbonatării înainte de etanșarea elementelor, se prevede o importantă creștere a numărului de cicluri funcționale. Ele se estimează, pentru descărcări de profunzimea: 25% la peste 50 000; 50% la peste 15 000; 75% la peste 5 000.

În principal, la elementele Ni-Cd, durata de viață nu este limitată de electrozi. Aceștia, fie că sînt de tipul casetat sau sinterizat, sînt robuști, rezistă

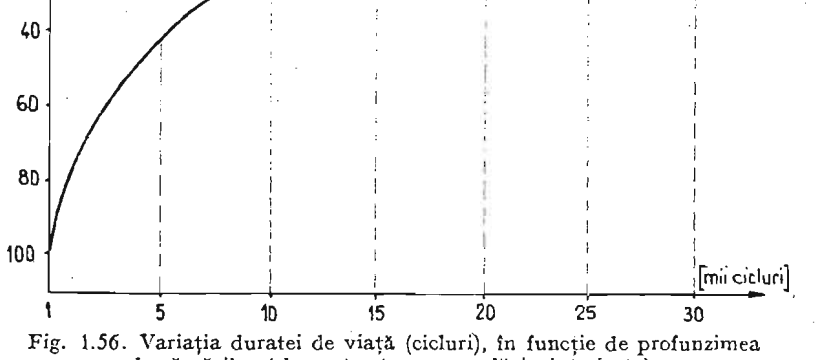


Fig. 1.56. Variația duratei de viață (cicluri), în funcție de profunzimea descărcărilor (elemente etanșe cu plăci sinterizate).

bine la solicitările mecanice întîlnite obișnuit în exploatare, rezistă la solicitări electrice mari și nu-și pierd capacitatea la conservări prelunginte în stare descărcată. La limitarea duratei de viață un rol determinant îl au următorii factori:

a. *Impuritățile nocive din masa activă*

S-a arătat că magneziul și siliciul în proporție de peste 0,035% (raportat la cantitatea de nichel din catod) reduc capacitatea cu 10—25% și respectiv, durata de viață în aceeași măsură. Fierul, sub formă de $Fe(HO)_3$ reduce supratensiunea de oxigen a catodului cu atît mai mult cu cît în compoziția electrolitului lipsește adaosul de LiOH.

Conținutul exagerat de LiOH (peste 5%) din electrolit favorizează formarea compusului inert $LiNiO_2$, care reduce progresiv capacitatea catodului și-i scurtează viața. Un conținut de 2% bariu (în raport cu nichelul) mărește stabilitatea litiului (ca și manganul de altfel) și se poate reduce cantitatea acestuia, împiedicînd astfel formarea compusului inert.

b. *Degradarea separatorului*

Separatorul este considerat de mulți autori ca elementul critic în durata de viață a acumulatorului, el fiind cauza numeroaselor defecte premature. La supraîncărcări sau la descărcări profunde cu inversări de polaritate, în special la elementele cu montaj strîns și cu rezervă mică de electrolit, se produc supraîncălziri locale, care degradează separatorul (mai ales pe cele din celuloză sau nailon, separatorul din polipropilenă s-a dovedit superior din acest punct de vedere). Aceste degradări locale antrenează scrutcircuite sau obturări locale. În primul caz se compromite total acumulatorul, în celălalt se reduce sensibil capacitatea.

Membranele separatoare cu o distribuție neomogenă a porilor favorizează apariția dendritelor de cadmiu, de multe ori filiforme, în special în montaje prea strînse. Aceste dendrite sînt adeseori cauza autodescărcărilor exagerate, și progresînd, a degradării totale a elementelor. Apariția lor este favorizată de concentrațiile mari de electrolit, de temperaturi de lucru exagerate și de concentrațiile prea ridicate de carbonat de potasiu.

c. *Creșterea concentrației de* K_2CO_3

Pe parcursul duratei de viață, creșterea conținutului de carbonat poate proveni:

— din pătrunderea bioxidului de carbon din atmosferă, la elementele cu ventil închis defectuos sau la completarea cu apă a nivelului de electrolit;

— din oxidarea anodică a grafitului introdus în compoziția masei active, în operațiile de încărcare-descărcare la temperaturi ridicate;

— din trecerea în electrolit a carbonatului rezidual aflat în plăcile sinterizate.

În afară de favorizarea formării dendritelor de cadmiu, conținutul mărit de carbonat duce la activarea coroziunii catodului și la o creștere a capacității acestuia, fapt ce pare aparent favorabil. În realitate se strică echilibrul de capacitate al electrodului pozitiv cu cel negativ. În acest fel anodul ajunge deplin încărcat înainte de catod, la anod se degajă hidrogen, iar presiunea internă crește excesiv. Acest lucru duce la degradarea elementelor etanșe.

În tabelul 1.41 s-au înscris limitele duratei funcționale, pentru diferitele variante de acumulatoare Ni-Cd, de fabricație curentă.

Tabelul 1.11

Durata de viață în cicluri încărcare-descărcare și în ani, pentru acumulatoarele Ni-Cd (Profunzimea descărcării de peste 70%)

Tipul de placă și varianta constructivă	Durata de viață	
	cicluri	ani
Plăci casetate (construcție cu ventil)	1500—3000	8—25
Plăci sinterizate (construcție cu ventil)	700—2500	5—15
Plăci casetate (construcție etanșă)	200— 500	3— 6
Plăci sinterizate (construcție etanșă)	250—2000	4— 12

1.4.1.3. DOMENII DE UTILIZARE ȘI CONSTRUCȚII SPECIFICE

Acumulatoarele Ni-Cd sînt adeseori cu un ordin de mărime mai scumpe decît omoloagele lor acide cu electrozi de plumb, iar materialele de bază limitate în anumite cazuri și din motive strategice strict dirijate. De aceea domeniile lor de utilizare sînt acelea în care alte acumulatoare nu pot acoperi satisfăcător exigențele și anume:

— tracțiunea electrică în hale sau încăperi cu pericol de incendiu, explozie sau sensibile la coroziune (în industria chimică, în rafinării de petrol, depozite de carburanți, pulberi explozive, exploatări în subteran, în bateriile de nave și mai ales cele de submarine ș.a.). Se preferă, după caz, elementele cu plăci casetate (pocket) sau cele cu plăci sinterizate, mai groase și de capacități mai mari;

— baterii staționare, de siguranță, în unități industriale sau în centralele atomoelectrice, care impun o durată de viață de ordinul a 15—25 ani, cu o fiabilitate deosebit de ridicată.

Elementele de capacitate mare, cu plăci robuste (gen casetat) sînt preferate, mai ales la o plajă largă de temperaturi;

— iluminatul local de siguranță în zone cu grad ridicat de periculozitate și cu limite termice cuprinse între — 40°C și + 40°C. În acest caz sînt preferate, în funcție de capacitățile necesare, elementele cu plăci sinterizate de construcție etanșă;

— demarajul motoarelor cu momente de pornire foarte mari (locomotive electrice cu demarare de puteri excesive, în aviație unde alături de vîrfuri de putere deosebit de înalte se impun greutăți reduse, în vehicule militare cu motoare speciale.);

— alimentarea autonomă pentru aparatura portabilă (emițătoare și receptoare radio pentru uz militar, aparate de măsură și control, lămpi de cască pentru exploatări miniere sau pentru paza granițelor, minilanterne, semnalizări feroviare, ș.a.).

După acumulatorul acid cu plumb, în raport de volumul fabricației, pe plan mondial, se situează acumulatorul alcalin Ni-Cd.

• **Acumulatoare cu plăci casetate.** Se realizează în două tipuri connstructive: în vase de oțel, tot mai puțin utilizate pe măsura asimilării unor mase plastice cu rezistență chimică și mecanică ridicată (v.fig. 1.57, *a* și *b*) și în vase de material plastic. Construcția cu polipropilenă copolimer se poate realiza în celule modul formate din trei pereți, al patrulea fiind realizat, prin termosudură, din peretele celulei vecine (v. fig. 1.58). Se pot realiza prin termosudură baterii de 3—10 celule și după înseriere legăturile se protejează cu scuturi de material plastic (v. fig. 1.59). Această construcție „bloc" se aplică celor trei tipuri de elemente:

— cu plăci groase, pentru regimuri joase — Low rate
— cu plăci mijlocii, pentru regimuri înalte — Medium rate
— cu plăci subțiri, pentru regimuri înalte — High rate.

În figura 1.60 s-a ilustrat mărimea curenților de descărcare în funcție de timp. Pentru comparabilitate s-au înscris și valorile realizate cu acumulatoarele acide.

În regimuri rapide, de ordinul secundelor, acumulatoarele Ni-Cd au o eficacitate de 2—3 ori mai mare. În regimuri de descărcare de ordinul minutelor diferența se reduce, iar pentru regimuri orare se anulează, acumulatorul acid cu plumb avînd aceeași capabilitate.

Acumulatoarele în vase unicelulare din polipropilenă de capacitate pînă la 400 Ah au următoarele avantaje:

— sînt mai rezistente la impact decît oricare alt material plastic folosit anterior;

— sudurile de termoetanșare sînt la fel de rezistente ca și restul materialului;

— materialul este un foarte bun izolator electric și nu necesită măsuri speciale de izolare la înserierea în baterii;

— sînt rezistente la coroziune;

— prin semitransparență se poate vedea nivelul electrolitului din toate părțile;

— elementele modul se pot asambla în cutii cu un perete mai puțin și prin termoetanșare se poate constitui o baterie compactă cu consum minim de material.

Acumulatoarele de capacități mari 400—1 200 Ah se construiesc încă în vase de oțel. Sînt mai grele și implică măsuri de izolare interioară ca și la asamblarea elementelor în baterii. În tabelul 1.42 am înscris pe cei mai importanți producători de acumulatoare Ni-Cd cu plăci casetate și tipul constructiv.

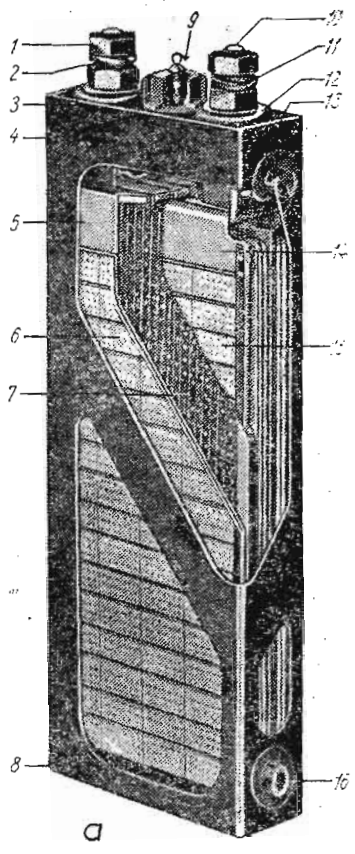
Așa cum s-a arătat, în special pentru regimuri de descărcare de ordinul secundelor, acumulatorul Ni-Cd cu plăci casetate are o superioritate evidentă față de eternul rival: acumulatorul acid cu plăci de plumb, tubulare. Principalele avantaje ale acestui acumulator, în opoziție cu cel de plumb, sînt:

— siguranța în exploatare în hale închise cu pericol de incendiu sau explozie;

— cupluri de pornire mult superioare;

— capacități funcționale mai puțin influențate de temperatură și regimul de lucru;

— rezistență mare la șocuri, vibrații, scurtcircuite, supraîncărcări sau descărcări profunde;



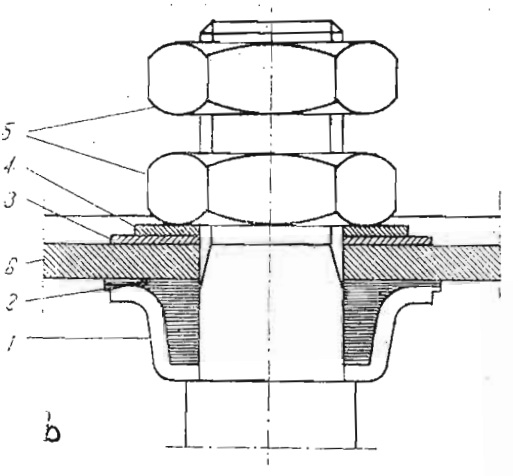


Fig. 1.57. *a* — Element alcalin Ni-Cd (DEAC) cu plăci casetate.

1 — pol pozitiv; *2* și *11* — șaibe; *3* și *12* — garnituri de etanșare; *4* — vas de oțel; *5* — placă pozitivă; *6* și *15* — casete cu masă activă; *7* — separator perforat; *8* — suport de fund; *9* — dop-ventil; *10* — pol negativ; *13* — capac; *14* — placă negativă; *16* — proeminențe de fixare.

b — Îmbinare pol-capac (detaliu).

1 — cupă oțel suport garnitură; *2* — garnituri de etanșare; *3* — rondelă indicatoare de polaritate (roșie pentru borna pozitivă, albastră sau verde pentru cea negativă); *4* — rondelă nichelată, din oțel; *5* — piulițe din oțel, nichelate; *6* — capacul (din același material cu vasul, oțel sau plastic).

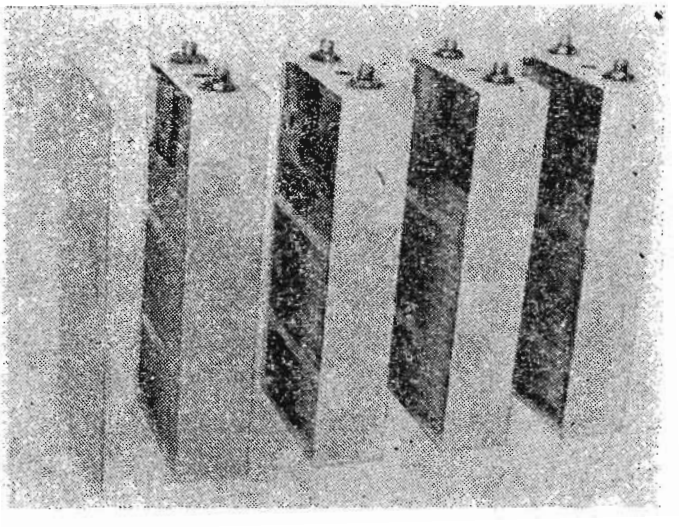


Fig. 1.58. Elemente Ni-Cd în celule modul, asamblate prin termosudură.

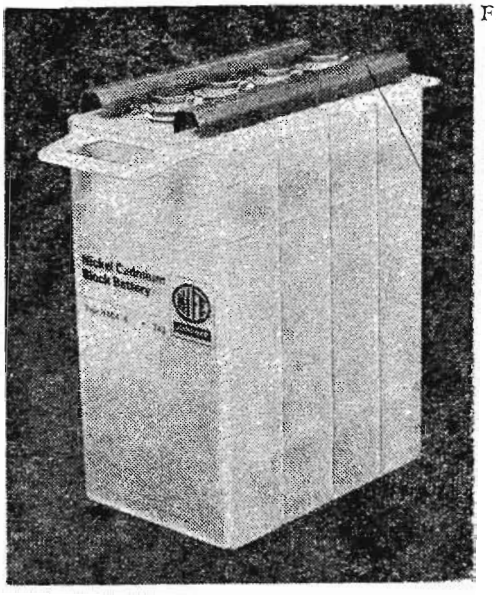


Fig. 1.59. Baterie bloc cu patru elemente grupate prin termosudură.

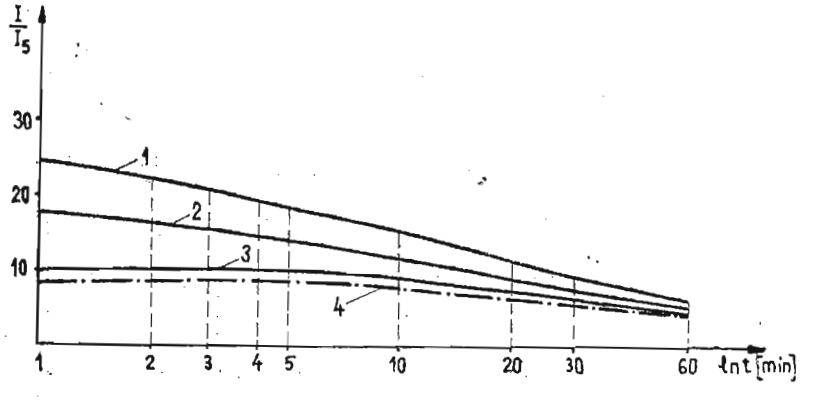


Fig. 1.60. Curbe de descărcare în diferite regimuri:
1 — curba pentru acumulatoare de regimuri înalte; *2* — curba pentru regimuri medii; *3* — curba pentru regimuri joase; *4* — curba pentru acumulatoare acide cu plumb.

Tabelul 1.42

Acumulatoare Ni-Cd cu plăci casetate și principalii producători

Producătorul (țara)	Simbolul produsului	Domeniul de capacitate [Ah]	Natura vasului	Tipul funcțional
SAFT — Franța	S	4 — 500	Plastic și oțel	regim ușor (capacitiv)
	N	12 — 530	„	regim mediu
	X	115 — 400	oțel	regimuri rapide
NIFE — YUNGNER Suedia și NIFE — S.U.A.	KAP	10 — 300	plastic	De mare capacitate
	KA	90 — 1250	oțel	De mare capacitate
	MDP	10 — 250	plastic	regim mediu
	MP	75 — 1200	oțel	regim mediu
	HIP	8 — 150	plastic	regim rapid
	HJ	60 — 600	oțel	regim rapid
VARTA — R.F.G.	FC — H	7 — 420	plastic și oțel	regim mediu
	KC — H	„	„	„
	AC — H	„	„	„
	NC — H	„	„	„
	StF — H	13 — 500	oțel	regimuri rapide
	StK — H	„	„	„
	St — H	„	„	„
	StN — H	„	„	„
TUDOR — Belgia	PR	4 — 36	plastic și oțel	regimuri capacitive
	PN	40 — 480	oțel	„
	PS	20 — 400	oțel	regim mediu
	PD	15 — 420	oțel	regimuri rapide
EXIDE — S.U.A.	HRSD	25 — 250	oțel	regim de putere
	CPNP	30 — 40	plastic	regim normal
	HRS	25 — 250	oțel	regim foarte înalt
	HRP	10 — 150	plastic	regim foarte înalt
NIFE Alcad — Anglia	FA	10 — 55	plastic și oțel	regim mediu
	TV	65 — 300	oțel	regim mediu
	SV	60 — 540	oțel	regim mediu
	XV	12 — 46	plastic și oțel	regim înalt
	DL	55 — 450	oțel	regim mediu

— costurile de frabricație mai reduse decît ale celorlalte elemente Ni-Cd, dar mult mai ridicate decît cele ale acumulatorului acid.

Datorită calităților specifice și mai ales datorită funcționării atît la temperaturi ridicate cît și la temperaturi negative, acumulatorul Ni-Cd, casetat, este mai solicitat decît acumulatorul Ni-Fe de aceeași construcție.

Se mai păstrează în fabricațiile de tradiție, pentru robustețea lor, acumulatoare cu plăci pozitive tubulare și negative casetate (v. fig. 1.61).

Acumulatorul cu plăci casetate se folosește pentru tracțiune electrică și în baterii staționare de mare fiabilitate și cu grad mărit de securitate. El se

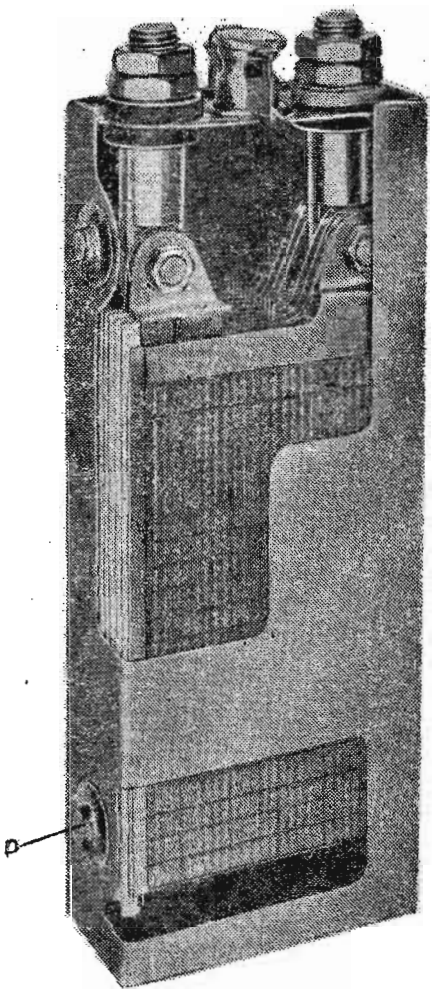


Fig. 1.61. Element Ni-Cd în vas de oțel cu plăci pozitive tubulare și negative casetate și bosaje de fixare în bateric (P).

fabrică în toate țările cu tehnică avansată. În tabelul 1.43 s-au înscris dimensiunile de gabarit și greutatea acumulatoarelor Ni-Cd din seria TKN (GOST—6872) fabricate în U.R.S.S. (construcție tropicalizată).

În figura 1.62 sînt date curbele de descărcare ale acestor acumulatoare în diferite regimuri funcționale.

În R.D.G. se fabrică acumulatoare Ni-Cd pentru tracțiune electrică și utilizări staționare. În tabelul 1.44 s-au înscris principalele acumulatoare. Tipul 9166-17 se folosește pentru bateria de tracțiune electrică a locomotivei de mină de 100 V — 350 Ah (17 module a cîte cinci elemente, înseriate și asamblate într-o cutie de construcție antigrizutoasă cu dimensiunile de gabarit 2 800 × 900 × × 535 și masa de 1 700 kg).

Și în R.F.G. se fabrică întreaga gamă de acumulatoare Ni-Cd cu plăci casetate. Întrucît seria de fabricație a acestui tip de acumulator, realizată de SAFT (Franța) este mai completă vom reda tabelar seriile Z, utilizate în tracțiune și baterii staționare. În cadrul acestor serii se grupează patru variante constructive:

— varianta ZR de construcție joasă;
— varianta ZP de construcție mijlocie;
— varianta ZT de construcție înaltă;
— varianta ZU de construcție foarte înaltă.

În tabelul 1.46 sînt înscris elementele Ni-Cd de fabricație SAFT, cu plăci pozitive tubulare și negative casetate, înseriate în cutii modul cu 2—10 elemente, pentruu utilizări staționare. Litera C din coloana 1 simbolizează construcția cu cantitate normală de electrolit; litera H, adăugată literei C (coloana 4) indică o construcție cu rezervă mare de electrolit. Elementul ZP 10C este un element de construcție mijlocie cu 10 plăci tubulare pozitive și rezervă normală de electrolit; un element de construcție foarte înaltă, cu 8 plăci pozitive și rezervă mare de electrolit se notează simbolic ZU8CH. În figura 1.63 s-a reprezentat o cutie modul, cu 5 elemente, și modul de fixare al elementului în pereții laterali ai cutiei.

În tabelul 1.46 sînt înscrise dimensiunile unei astfel de cutii pentru 2—8 elemente.

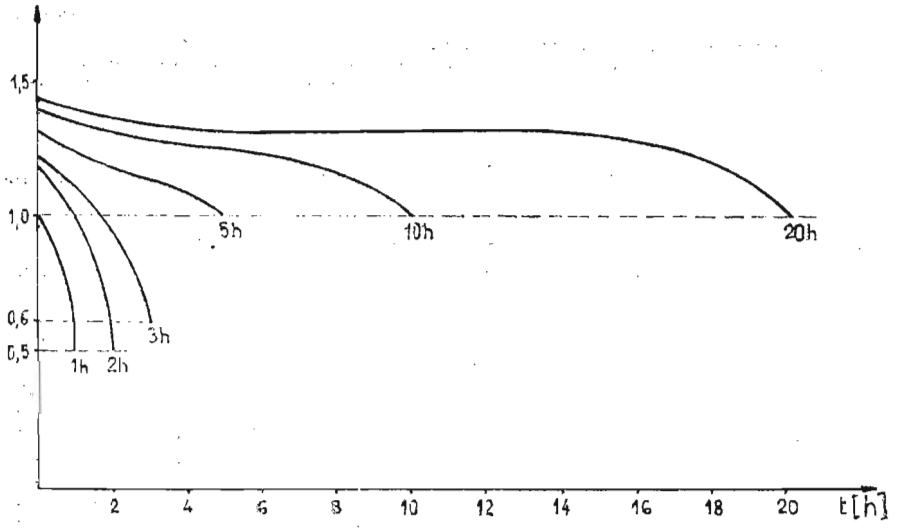


Fig. 1.62. Curbele de descărcare ale acumulatoarelor TKN.

Tabelul 1.13

Acumulatoare Ni-Cd, seria TKN (fabricație U.R.S.S.)

Tipul	Dimensiunile [mm]				Masa [kg]	
	lățimea	lungimea	înălțime		Fără electrolit	Cu electrolit
			fără borne	cu borne		
TKN 250	132	166,5	332	368	14,5	18,0
TKN 300	132	166,5	414	457	16,0	20,0
TKN 300 VM	95	166,5	—	561	13,0	18,0
TKN 350	155	166,5	494	537	21,0	27,0
TKN 400	129	166,5	524	561	19,5	24,0
TKN 450	155	166,5	519	567	20,5	27,3
TKN 500	155	166,5	524	561	23,0	30,0
TKN 550	157	166,5	599	647	24,0	33,0
TKN 950	195	173,0	751	790	38,5	53,0

NOTA: Numărul înscris, după simbolul TKN, reprezintă capacitatea acumulatorului, exprimată în Ah, pentru regimul de descărcare de 5 h.

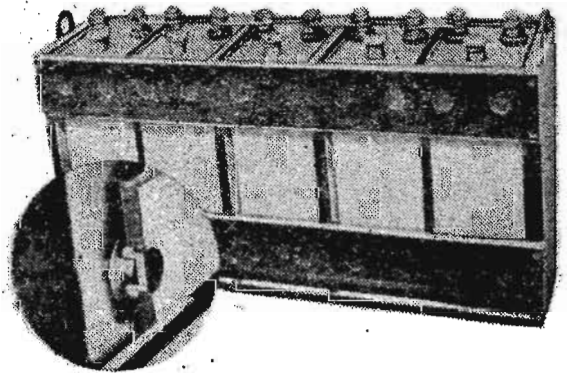


Fig. 1.63. Baterie modul cu cinci elemente; în detaliu, modul de fixare.

Tabelul 1.44

Caracteristicile acumulatoarelor alcaline Ni-Cd fabricate în R.D.G.

Tipul acumulatorului	Capacitate nominală a C_5 [Ah]	Curentul de încărcare I 5 [A]	Dimensiuni [mm]			Masa [kg]	
			lungimea	lățimea	înălțimea	Fără electrolit	Cu electrolit
9 166—19	700	140	171	154	470	6,3	26,0
9 166—18	418	83,6	100	155	459	4,5	15,5
9 166—17	350	70	118	150	520	4,4	16,9
9 166—16	115	23	60	105	355	1,05	4,6
9 166—13	72	14,4	59	105	238	0,76	3,2
9 166—12	60	12	51	105	238	0,55	2,8
9 166—10	34	6,8	41	81	221	0,42	1,6
9 166— 9	27	5,4	41	81	172	0,30	1,2
9 166— 8	14	2,8	27	80	156	0,10	0,75
9 166— 7	10	2,0	23	84	122	0,08	0,51
9 166— 6	6	1,2	16	76	115	0,04	0,30
9 166— 5	325	65	148	194	300	3,23	14,3
9 166— 4	250	50	118	194	300	2,76	11,5
9 166— 3	150	30	80	194	300	2,68	7,8
9 166— 2	125	25	61	194	300	2,00	6,5
9 166— 1	75	15	45	194	300	1,58	5,0

Elementele Ni-Cd de tracțiune și staționare în general, și de fabricație SAFT în special, au rezistența interioară cu atît mai mică cu cît capacitatea nominală este mai ridicată. Ele au capacitate mare chiar și în regimuri de descărcare severă și pot suporta o încărcare rapidă, asigurînd disponibilități funcționale chiar și în regimuri frecvente de avarii.

Din figura 1.64 rezultă ca și în regimuri de funcționare de 1 h, capacitatea disponibilă pînă la tensiunea de 0,9 V/element este de peste 85%.

Se fabrcă serii întregi de acumulatoare cu plăci casetate pentru demaraj, destinate motoarelor Diesel, de pe locomotive, autocamioane grele, aplicații militare ș.a. În tabelul 1.47 sînt înscrise caracteristicile acumulatoarelor din seria N și seria X. Elementele din seria X au în exclusivitate rolul de a asigura demarajul.

Felul montajului în baterie și simbolul dimensiunilor sînt ilustrate în figura 1.65.

În tabelul 1.48 sînt redate caracteristicile unor baterii pentru locomotive, de fabricație S.U.A. și Suedia.

• **Acumulatoare cu plăci sinterizate.** Acumulatoarele de capacitate mică și mijlocie au elemente asamblate în cutii de material plastic, acumulatoarele de capacități mari și cu solicitări mecanice deosebite se realizează în cutii de oțel. Construcția cu ventil permite controlul și adausul de electrolit, iar construcția etanșă este prevăzută cu ventil de siguranță, care se deschide la suprapresiuni exagerate, fără să permită scăpări de electrolit.

În fabricațiile curente se realizează elemente de capacitate cuprinsă între 1 și 400 Ah, majoritatea fiind de regimuri funcționale rapide. Aceste elemente au valori capacitive ridicate chiar și la temperaturi negative și sînt rezistente la solicitări mecanice și electrice ridicate. De aceea aceste acumulatoare sînt deosebit de solicitate pentru multiple aplicații militare.

Tabelul 1.45

Caracteristicile elementelor de tracțiune din seria Z (fabricație SAFT — Franța)

Tipul	C_5	Dimensiunile [mm]				Masa [kg]	
		lungimea	lățimea	înălțimea			
				cu rezervă normală Z	cu rezervă mare ZH	Z	ZH
ZP 3	108	140	60	355	415	5,70	6,40
ZP 4	144	140	72	355	415	7,20	8,00
ZP 5	180	140	85	355	415	8,50	9,40
ZP 6	216	140	97	355	415	9,90	10,80
ZP 7	252	140	110	355	415	11,10	12,20
ZP 8	288	140	122	355	415	12,50	13,60
ZP 9	324	140	135	384	426	14,80	15,80
ZP 10	360	140	148	384	426	16,00	17,10
ZP 11	396	140	160	384	426	17,40	18,50
ZP 12	432	140	175	384	426	19,00	20,20
ZP 13	468	140	187	384	426	21,30	22,90
ZP 14	504	140	201	384	426	22,80	24,40
ZP 16 S	576	140	225	384	426	26,00	27,80
ZT 4	216	140	72	474	534	10,20	11,10
ZT 5	270	140	85	474	534	12,10	13,00
ZT 6	324	140	97	503	545	14,90	15,70
ZT 7	378	140	110	503	545	16,70	17,60
ZT 8	432	140	122	503	545	18,60	19,50
ZT 9	486	140	135	503	545	20,60	21,60
ZT 10	540	140	148	503	545	22,50	23,50
ZT 11 S	594	140	160	525	545	25,20	25,70
ZT 12 S	648	140	175	525	545	28,30	29,00
ZT 13 S	702	140	187	525	545	30,40	31,20
ZT 14 S	756	140	201	525	545	32,40	33,10
ZT 16 S	864	140	232	525	545	37,90	38,80
ZU 4	288	140	72	617	652	13,60	14,20
ZU 5	360	140	85	617	652	16,00	16,80
ZU 6	432	140	97	643	663	19,80	20,60
ZU 7	504	140	110	643	663	22,30	23,10
ZU 8	576	140	122	643	663	24,70	25,60
ZU 9	648	140	135	643	663	27,40	28,30
ZU 10	720	140	148	643	663	29,90	30,90
ZU 11	792	141	161	643	663	33,20	34,20
ZU 12	864	141	175	643	663	36,70	37,80
ZU 13	936	141	188	643	663	39,30	40,40
ZU 14	1008	141	201	643	663	41,90	43,10
ZU 16	1152	141	233	643	663	48,50	49,80

NOTA: 1. Cifrele din coloana 1 indică numărul de plăci pozitive pe element;
2. Litera H din coloana 8 caracterizează elementele cu rezervă mare de electrolit. Aceste elemente ar avea simbolul, în coloana 1, înscris astfel: ZP 7 H sau ZT 10 H, respectiv ZU 12 H.

Printre alte calități specifice trebuie subliniate:
— durată mare de viață și înaltă fiabilitate;
— posibilități de încărcare rapidă chiar și la temperaturi joase;
— energia specifică este superioară acumulatorului cu plăci casetate;
— autodescărcare redusă;
— se pot depozita mai mulți ani, în orice stare de încărcare fără să se degradeze;

Elemente Ni-Cd de tip staționar (plăci pozitive tubulare și negative casetate) de fabricație SAFT — Franța

Tipul	C_5 [Ah]	Masa totală [kg]		Înălțimea [mm]		Lățimea [mm]	Lungimea cutiei de baterie [mm] Numărul de elemente într-o cutie								
		ZC	ZCH	ZC	ZCH		2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ZR 2 C	32	2,8	3,0	293	318	165	133	182	231	280	341	390	439	500	549
ZR 3 C	48	3,5	3,8	293	318	165	157	218	279	340	413	474	535	608	669
ZR 4 C	64	4,4	5,0	293	338	165	186	260	334	420	494	568	654	728	802
ZR 5 C	80	5,2	5,8	293	338	165	212	298	384	483	569	668	754	840	926
ZR 6 C	96	6,0	6,6	293	338	165	236	335	446	545	644	755	854	—	—
ZR 7 C	112	6,7	7,4	293	338	165	261	373	496	608	720	843	955	—	—
ZP 2 C	64	4,4	5,0	397	462	165	137	186	235	284	345	394	443	504	553
ZP 3 C	96	5,7	6,4	397	462	165	161	222	283	344	417	478	539	612	673
ZP 4 C	128	7,2	8,0	397	462	165	186	260	334	420	494	568	654	728	802
ZP 5 C	160	8,5	9,4	397	462	165	208	293	378	475	560	657	742	827	912
ZP 6 C	192	9,9	10,8	397	462	165	234	332	442	540	638	748	846	—	—
ZP 7 C	224	11,1	12,2	397	462	165	260	370	496	606	716	826	936	—	—
ZP 8 C	256	12,5	13,6	397	462	165	284	419	542	677	800	923	—	—	—
ZP 9 C	288	14,8	15,8	420	467	161	322	477	618	773	914	—	—	—	—
ZP 10 C	320	16,0	17,1	420	467	174	322	477	618	773	914	—	—	—	—
ZP 11 C	352	17,4	18,5	420	467	189	322	477	618	773	914	—	—	—	—
ZP 12 C	384	19,0	20,2	420	467	203	322	477	618	773	914	—	—	—	—
ZP 13 C	416	21,3	22,9	420	467	216	326	481	622	777	918	—	—	—	—
ZP 14 C	448	22,8	24,4	420	467	229	326	481	622	777	918	—	—	—	—
ZP 16 C	512	26,0	27,8	420	467	254	326	481	622	777	918	—	—	—	—
ZT 4 C	192	10,20	11,10	525	585	170	191	266	341	430	505	580	669	758	833
ZT 5 C	240	12,10	13,00	525	585	170	217	304	391	493	580	682	769	871	—
ZT 6 C	288	14,90	15,70	548	590	170	241	355	455	555	669	769	869	—	—
ZT 7 C	336	16,70	17,60	548	590	170	266	392	505	618	744	857	970	—	—
ZT 8 C	384	18,60	19,50	548	590	170	291	430	555	680	819	944	—	—	—
ZT 9 C	432	20,60	21,60	548	590	167	332	490	634	792	936	—	—	—	—
ZT 10 C	480	22,50	23,50	548	590	180	332	490	634	792	936	—	—	—	—
ZT 11 C	528	25,20	25,70	570	590	193	332	490	634	792	936	—	—	—	—
ZT 12 C	576	28,30	29,00	570	590	207	332	490	634	792	936	—	—	—	—
ZT 13 C	624	30,40	31,20	570	590	224	352	512	642	802	947	—	—	—	—
ZT 14 C	672	32,40	33,10	570	590	238	352	512	642	802	947	—	—	—	—
ZT 16 C	768	37,90	38,80	570	590	270	352	512	642	802	947	—	—	—	—
ZU 4 C	256	13,60	14,20	668	703	170	191	266	341	430	505	580	669	—	—
ZU 5 C	320	16,00	16,80	668	703	170	217	304	391	493	580	682	769	—	—
ZU 6 C	384	19,80	20,60	688	708	170	241	355	455	555	669	—	—	—	—
ZU 7 C	448	22,30	23,10	688	708	170	266	392	505	618	744	—	—	—	—
ZU 8 C	512	24,70	25,60	688	708	170	291	430	555	680	—	—	—	—	—
ZU 9 C	576	27,40	28,30	688	708	167	332	490	634	792	—	—	—	—	—
ZU 10 C	640	29,90	30,90	688	708	180	332	490	634	792	—	—	—	—	—
ZU 11 C	704	33,20	34,20	688	708	193	332	490	634	792	—	—	—	—	—
ZU 12 C	768	36,70	37,80	688	708	207	332	490	634	—	—	—	—	—	—
ZU 13 C	832	39,30	40,40	688	708	224	352	512	642	—	—	—	—	—	—
ZU 14 C	896	41,90	43,10	688	708	238	352	512	—	—	—	—	—	—	—
ZU 16 C	1024	48,50	49,80	688	708	270	352	512	—	—	—	—	—	—	—

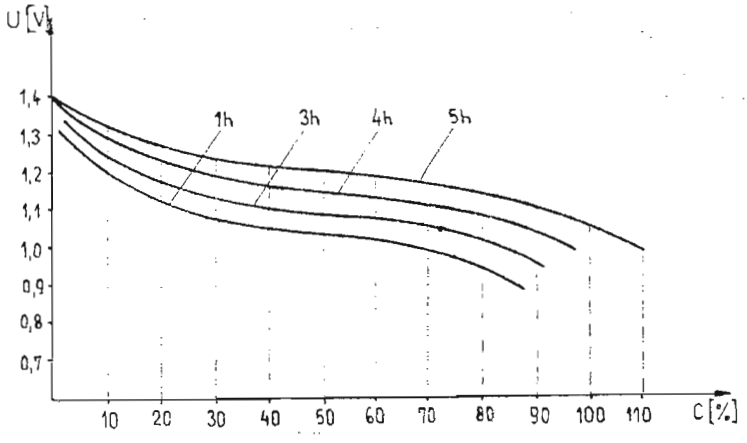


Fig. 1.64. Curbele de descărcare pentru elemente Ni-Cd (SAFT — seria Z) în regim de (1—5) h.

Tabelul 1.47

Elemente Ni-Cd cu plăci casetate din seria N și X (SAFT — Franța)

Tipul	C_5 [Ah]	Masa [kg]		Dimensiunile elem. [mm]			Dimensiunile bateriei [mm]								
										Lungimea D pentru un număr de elemente					
		fără electrolit	cu electrolit	L	l	H	A	B	C	2	3	4	5	6	7	8
13 G N 8	75	4,8	5,8	130	49		165			161	222	283	344	417	478	539
13 G N 10	94	6,4	7,3	130	62		165			186	260	334	420	494	568	654
13 G N 16	150	9,5	10,8	130	99	313	169	393		261	373	496	608	720	—	—
13 G N 22	205	13,0	14,7	130	137		181		420	326	482	625	781	—	—	—
13 G N 26	244	15,5	17,5	165	130		208			346	504	632	790	—	—	—
13 G N 32	300	19,3	22,0	205	130		250			352	512	642	—	—	—	—
13 G N 38	350	22,6	25,5	237	131		280			352	512	672	—	—	—	—
13 G N 44	410	27,9	31,5	293	131		336		460	352	512	672	—	—	—	—
15 Y X 12	114	8,55	9,6		69		186			194	276	358	440	529	618	700
15 Y X 16	152	11,3	12,7	151	93		186	415		254	360	476	582	688	804	910
15 Y X 21	200	14,8	16,6		126		194			317	456	607	746	—	—	—
15 Y X 32	304	23,0	25,5		185		229		435	372	559	713	889	—	—	—
15 Y X 42	404	27,5	30,5		185	404	229	484	504	372	559	713	—	—	—	—

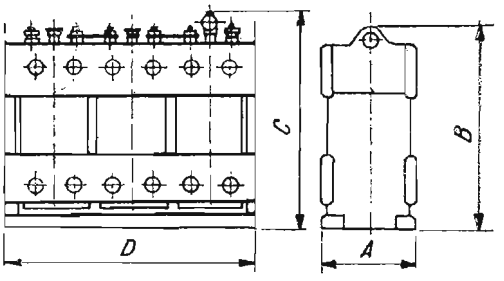


Fig. 1.65. Dimensiunile bateriilor modul (v. tabel 1.47).

Tabelul 1.48

Caracteristicile unor baterii pentru locomotive Diesel, de fabricație S.U.A. și Suedia

Tipul și fabricația	Capacitate [Ah]	Rezistența internă [mΩ]	Masa [kg]		Dimensiunile modulului [cm]			Descărcare pînă la 0,65 V	
			Modul 6 elemente	Baterie cu 8 module				Valoarea curentului [A]	
					L	*l*	*H*	la 5 s	la 30 s
C P D S — 125 ESB inc	125	0,432	62	495	66	20,8	43,0	1530	1315
C P D S — 150 ESB inc	150	0,372	78	625	67,5	20,8	43,0	1890	1660
C P D S — 210 ESB inc	210	0,432	88	705	70,0	18,9	42,0	1500	1250
C P D S — 300 ESB inc	300	0,296	116	930	59,5	28,1	43,9	2200	1900
H I 10 — JUNGNER (NIFE)	100	0,500	58	470	62,0	17,1	39,8	1400	1210
H I 14 „	125	0,400	72	585	71,6	17,1	39,8	1740	1520
H I 15 „	150	0,330	88	715	73,2	20,7	39,8	1965	1685
H I 19 „	190	0,260	104	845	88,0	20,7	39,8	2740	2240

— sînt rezistente la supraîncărcări, scurtcircuite și inversări de polaritate;

— întreținere redusă, limitată la completări de apă, dacă este cazul (pentru tipul cu ventil).

Costurile mult mai ridicate decît cele ale omoloagelor lor cu plăci casetate, le fac prohibitive pentru uzul curent (bunuri de larg consum).

Capacitățile acestor acumulatoare sînt și mai puțin afectate de temperaturile de lucru negative (v. fig. 1.66).

Și această variantă de acumulator are trei tipuri constructive:

— pentru regimuri rapide (high rate) cu plăci și membrane separatoare subțiri, respectiv cu rezistență electrică redusă;

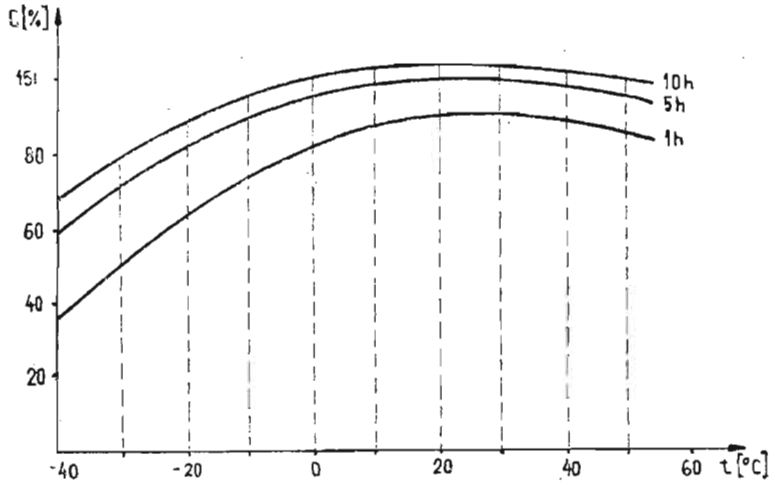


Fig. 1.66. Variația capacității cu temperatura (acumulatoare Ni-Cd cu plăci sinterizate).

— pentru regimuri medii (medium rate), cu plăci mai groase, distanțate de membrane separatoare mai robuste și în consecință cu rezistență electrică mai ridicată;

— pentru regimuri joase (low rate) cu plăci și mai groase, de capacitate sporită. Au rezistența internă de două ori mai mare decît a celor de regimuri rapide. În tabelul 1.49 s-au înscris valorile rezistenței interne pentru acumulatoarele cu plăci sinterizate, în funcție de tipul constructiv.

Tabelul 1.49

Valorile rezistenței interne măsurată în curent continuu pentru acumulatoarele Ni-Cd cu plăci sinterizate, cu ventil

Elemente cu plăci pentru	Rezistența internă [$\Omega \times C_5$]	
	−20°C	+25°C
Regimuri rapide	0,060	0,030
Regimuri medii	0,090	0,045
Regimuri joase	0,120	0,060

Acumulatoarele Ni-Cd cu plăci sinterizate au energia specifică (raportată la unitatea de masă sau unitatea de volum) mai ridicată decît a celorlalte tipuri de acumulatoare Ni-Cd. În tabelul 1.50 s-au înscris valorile energiei specifice pentru elemente și respectiv pentru baterii; valorile mici corespund elementelor de capacitate redusă, respectiv bateriilor formate cu un număr redus din aceste elemente. La elementele de capacitate ridicată, respectiv la bateriile cu număr mare de elemente repartiția accesoriilor pe elemente este mai mică.

Tabelul 1.50

Energia specifică pentru elemente Ni-Cd cu plăci sinterizate și bateriile realizate cu astfel de elemente cu ventil

Tipul de element	[Wh/kg]		[Wh/dm³]		Materialul vasului
	Elemente	Baterii	Elemente	Baterii	
Element de putere (regim rapid)	28—35	20—25	60—75	45—55	Plastic
	20—28	18—23	40—70	25—50	Oțel
Element capacitiv (regim ușor)	32—40	25—30	65—80	50—65	Plastic

Tabelul 1.51

Fabricații de vîrf de elemente Ni-Cd cu plăci sinterizate, prevăzute cu ventil, și seriile principale de produse

Producătorul	Simbolul elementului	Seria de capacități	Natura vasului	Tipul funcțional
1	2	3	4	5
Sonotone corporation — S.U.A.	H 120	0,8 ... 80	Plastic	Regim rapid
	M 220	5,5 ... 260	„	Regim mediu
	M 320	16 ... 121	„	„
	L 420	5 ... 230	„	Regim capacitiv
SAFT — Franța	GP	15 ... 200	Oțel	Regim rapid
	VO	4 ... 160	Oțel, plastic	
	VOK	2,5 ... 160	„	Regim rapid
	VP	10 ... 200	Plastic—oțel	
	VPK	10 ... 200	„	
General Electric Co. S.U.A.	43B ... AD01 ... AC01 ... AA01 ... AA04	2,5 ... 360	Oțel, plastic	Regim rapid
	43BO ... AC01 ... AC02 ... AA03 ... AA04	16 ... 52	Plastic, oțel	Regim rapid
GULTON—S.U.A.	GO	35 ... 170	Oțel	Regim rapid
	KO	2 ... 75	Plastic, oțel	Regim rapid
NIFE-ALKAD (Anglia)	SA	0,6— 5	Plastic	Regim rapid
NIFE JUNGNER	SH	0,5—45	Plastic	Regim rapid
VARTA — R.F.G.	DURAC IF	15,0—200 (unități de 6 V)	Oțel și plastic	Regim rapid
	DURAC F	100 ... 200 (unități de 6 și 12 V)	Oțel	Regim rapid
TADIRAN—Israel				Regim rapid

Fabricațiile moderne se orientează tot mai mult spre elemente cu plăci sinterizate, consumul de materiale deficitare fiind mult mai redus la o eficiență funcțională mult mărită. Plăcile foliacee, specifice fabricației SAFT — Franța, conduc la elemente de mare putere potrivite în special pentru demarajul motoarelor de avion. Energia specifică masică sau de volum, la acest tip de elemente, nu este de natură să pună în valoare atributul de bază al acestora, întrucît nu se vizează o energie ridicată ci o mare putere. Puterea specifică a elementelor respective depășește cu mult pe cea a celorlalte tipuri.

Tabelul 1.51 cuprinde principalii producători și tipurile principale de elemente cu plăci sinterizate, prevăzute cu ventil.

Majoritatea acestor elemente, cu puterea specifică ridicată, sînt destinate demarajului în aviație. Curenții de vîrf de ordinul a $(30—40)C_5$ generează cupluri motoare ridicate. Masa relativ redusă a acestor elemente și baterii constitue pentru avion o supersarcină mai potrivită decît cea a acumulatoarelor omoloage, acide cu electrozi de plumb.

În tabelul 1.52 sînt înscrise cîteva tipuri de baterii, cu tensiuni nominale de 24 V, de fabricație Sonotone (S) sau Gulton (G). Din acest tabel rezultă valoarea foarte mare a curenților în raport de capacitatea nominală a bateriei și de masa ei.

Tabelul 1.52

Baterii de 24 V pentru aviație

Tipul bateriei	Capacitatea normală [Ah]	Curentul maxim [A]	Dimensiunile de gabarit [cm]			Masa [kg]
			lungimea	lățimea	înălțimea	
MA-2 (S); ACO — 1960(G)	60	2000	27,9	43,5	31,1	73,0
MS-24498 (S)	34	1500	26,7	25,2	26,0	36,3
MS-24497 (S)	22	1000	26,7	19,8	22,2	25,0
MS-24496 (S)	11	500	21,2	19,7	19,7	15,4
CA-31 H (S); AKO — 1904 (G)	4	80	35,9	6,0	11,4	4,5

În figura 1.67 s-au ilustrat tipurile foarte subțiri (foliacee) de plăci sinterizate, iar în figura 1.68 grupuri de plăci asamblate.

În tabelul 1.53 s-au înscris parametrii acumulatoarelor cu plăci sinterizate, seria VO.K (SAFT — Franța).

Datorită grosimii reduse a plăcilor și numărului mare de plăci sinterizate pe celulă, suprafața reală a electrozilor depășește cu mult pe cea a celorlalte tipuri de plăci. Așa se explică faptul că la descărcări rapide, cu valori mari de curenți, acumulatorul își pune în valoare peste 80% din capacitate (v. fig. 1.69).

Un acumulator VO40-KH descărcat cu $5 \times C$, respectiv cu 200 A, pînă la tensiunea de 0,9 V/element, suportă acest regim timp de 11 minute, punînd în valoare 37 din cele 40 Ah disponibile.

• **Acumulatoare etanșe.** Ideia unui acumulator alcalin etanș este tot atît de veche ca și acumulatorul însuși. În 1912 Edison brevetează un astfel de sistem. Totuși, numai după 1950 realizările devin practice, iar în prezent

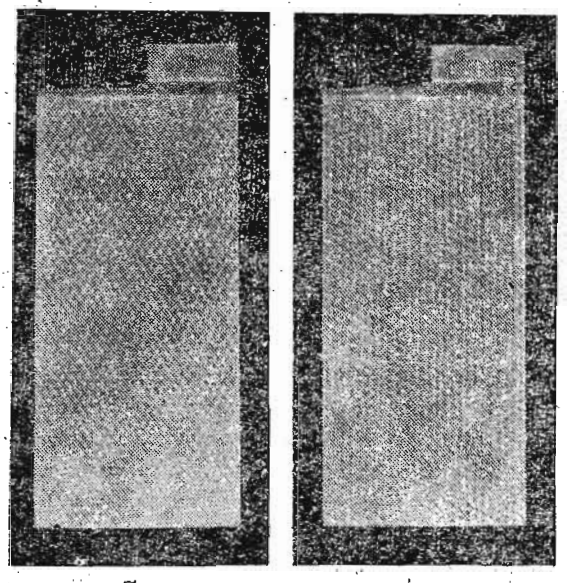


Fig. 1.67. Plăci foliacee (Ni-Cd) sinterizate:
a — placă pozitivă; *b* — placă negativă.

Fig. 1.68. Grupuri de plăci foliacee asamblate

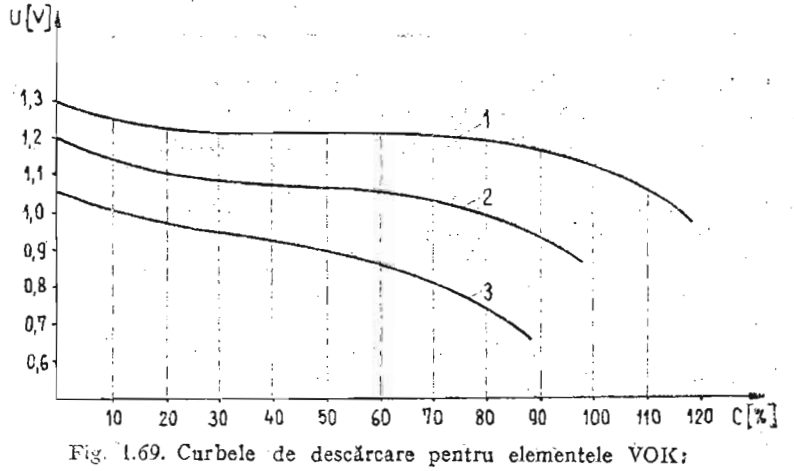


Fig. 1.69. Curbele de descărcare pentru elementele VOK:
1 — descărcarea cu $I = C_5$ (1 h); *2* — descărcarea cu $I = 5\,C_5$ (11 min);
3 — descărcarea cu $I = 10\,C_5$ (5 min).

Tabelul 1.53

Caracteristicile elementelor standard, din seria VO.K cu plăci Cd-Ni subțiri, sinterizate (fabricație SAFT)

Tipul	C_t [Ah]	Dimensiuni [mm]				Masa [kg]	Caracteristicile bornelor				Natura vasului
		lungimea	lățimea	H vas	H cu borne		∅ [mm]	pas filet [mm]	nr. borne	distanța între axe [mm]	
VO 7 K	7	55,6	26,6	82	98,9	0,410	8	1,25	2	30	M
VO 7 KH	6	58,0	32,2	90,5	106,5	0,400	8	1,25	2	30	P
VO 15 K	15	75,6	28,6	100,0	115,5	0,720	10	1,25	2	38	M
VO 15 KH	15	79,0	34,7	118,9	132,9	0,730	10	1,25	2	48	P
VO 16 K	16	55,6	26,6	131,0	147,0	0,680	8	1,25	2	30	M
VO 16 KH	16	55,6	26,6	146,0	162,0	0,710	8	1,25	2	30	M
VO 16 KH	16	58,0	32,2	157,0	173,0	0,750	8	1,25	2	35	P
VO 22 K	22	55,6	26,2	192,0	208,0	0,950	8	1,25	2	30	M
VO 23 KH	23	79,0	26,4	199,0	214,0	0,950	8	1,25	2	48	P
VO 25 KH	25	58,0	48,5	159,0	173,0	1,070	8	1,25	2	30	P
VO 35 K	35	75,6	28,6	202	219	1,470	10	1,25	2	38	M
VO 35 KH	35	75,6	28,6	217	234	1,550	10	1,25	2	38	M
VO 40 KH	40	79,0	34,7	219	236	1,500	10	1,25	2	48	P
VO 52 K	52	75,6	41,6	202	221	2,000	12	1,50	2	38	M
VO 52 KH	52	75,6	41,6	217	236	2,200	12	1,50	2	38	M
VO 80 K	80	75,6	60,6	202	221	2,800	12	1,50	2	38	M
VO 80 KH	80	75,6	60,6	217	236	3,100	12	1,50	2	38	M
VO 104 K	104	75,2	79,2	202	221	3,750	12	1,50	4	38/39	M
VO 160 K	160	75,6	119,6	202	221	5,500	12	1,50	4	38/39	M

acumulatoarele etanșe, în marea majoritate, se realizează cu electrozi sinterizați. Acest tip de electrod stă la baza miniaturizării excesive a acumulatorului Ni-Cd. Seria de acumulatoare etanșe are o plajă largă. Ea se întinde de la 0,020 Ah la 200 Ah și cuprinde un număr mare de tipuri grupate în trei forme constructive: buton, cilindric și prismatic.

Elementele cu etanșare de excepție, așa numitele elemente cu etanșare ermetică au costuri de fabricație foarte ridicate și sînt destinate unor aplicații cu totul speciale: vehicule spațiale, surse autonome pentru aparatura din dotarea sateliților cu posibilități de încărcare de la panouri fotovoltaice adecvate.

Elementele cu etanșare normală, utilizate în alimentarea aparaturii militare, se comercializează și pentru bunuri de larg consum, care reclamă surse autonome de mare fiabilitate.

Avînd la bază electrozi sinterizați de grosime foarte redusă, practic toate tipurile de acumulatoare etanșe sînt apte pentru regimuri rapide de descărcare și au o bună comportare și la temperaturi negative. Diagramele din figura 1.69 ilustrează și comportarea elementelor etanșe.

În tehnica modernă, prin miniaturizarea aparaturii portabile și nevoia de a utiliza o alimentare autonomă de la surse de mare fiabilitate, fără pericol de coroziune prin scurgeri de electrolit sau degajări de vapori agresivi, acumulatoarele etanșe de acest gen sînt tot mai solicitate și ponderea lor în fabricație crește. De altfel ele reprezintă și o utilizare superioară a unor materiale cu olicitări multiple și regim dirijat.

În tabelul 1.54 s-au înscris producătorii mai importanți ai acestui gen de acumulatoare și principalele tipuri de fabricație.

Acumulatorul etanș se caracterizează printr-un excedent de capacitate la electrodul negativ, care variază între un plus de 25% și peste 75%, după producător, în scopul creșterii siguranței funcționale. Electrodul pozitiv ajungînd în stare de încărcare deplină se supraîncarcă și degajează oxigen, care, ajungînd la placa negativă, se reduce și o menține permanent în stare de subîncărcare. Supradimensionarea plăcii negative reduce însă simțitor energia specifică, raportată la masă și respectiv la volum. Dintre elementele etanșe cu plăci sinterizate, cele cilindrice, cu electrozi spiralați au cea mai

Tabelul 1.54

Producători importanți de acumulatoare Ni-Cd etanșe și seriile principale de produse

Producătorul	Simbolul produsului	Șirul de capacități [Ah]	Formatul	Observații
General Electric (S.U.A.)	42 B 9	0,08 ... 1,6	Buton	
	41 B 00	1,00 ... 4,0	Cilindric	
	42 B 00	4,00 ... 7,2	Prismatic	
	42 B	7,00 ... 160	Prismatic	Cu depresurizare
SAFT — Franța	VB	0,02 ... 2,0	Buton	
	VR	0,45 ... 10,0	Cilindric	
	VO	0,80 ... 160	Prismatic	
Gulton — S.U.A.	VO	0,08 ... 1,75	Buton	
	VO ... A	0,08 ... 0,50	Buton	Cu încărcare rapidă
	R	0,40 ... 6,00	Cilindric	
	VO-HS-R	1,00 ... 5,50	Cilindric	Etanșare ermetică
	VO	0,80 ... 160	Prismatic	
	VO . H	1,00 ... 100	Prismatic	Etanșare ermetică
Sonotone — S.U.A.	S	0,02 ... 0,50	Buton	
	S	0,09 ... 6,00	Cilindric	
	—	0,10 ... 100	Cilindric	Utilizări spațiale
	—	6,00 ... 20	Cilindric	
Union Curbide Eveready — S.U.A.	CH	0,50 ... 8,0	Cilindric	
	RH	1,60 ... 15	Prismatic	
VARTA — R.F.G.	RS	0,10 ... 7	Cilindric	
	SD	1,60 ... 15	Prismatic	
Sonnenschein — R.F.G.	S	0,45 ... 6,6	Cilindric	
NIFE JUNGNER Suedia	RC	1,20 ... 6,0	Cilindric	
ALKAD-NIFE — S.U.A.	W	0,50 ... 5	Cilindric	
	SE	1,90 ... 35	Prismatic	
Gould Nicad — S.U.A.	SC	0,12 ... 7	Buton Cilindric Prismatic	Cu plăci negative nesinterizate

ridicată valoare a energiei specifice pe element. Pe baterie însă, datorită factorului de umplere mai redus, în cazul elementelor cilindrice, ele își pierd acest avantaj. Elementele buton, care se grupează, în majoritatea cazurilor, în baterii, prin suprapunere, au valoarea cea mai ridicată a energiei specifice.

Unii constructori folosesc alături de electrozi pozitivi sinterizați, electrozi negativi nesinterizați obținuți prin: electrodepunere, presare sau pastare, obținîndu-se astfel într-un volum mai mic o capacitate mai ridicată.

Ca să se evite degajările de gaze la descărcări profunde în care riscul inversării de polaritate este cu atît mai mare cu cît se utilizează baterii cu număr ridicat de elemente. Unele dintre acestea (cele întîmplător cu capacități mai reduse) ajung la o descărcare totală, înainte ca bateria, în ansamblu, să fi ajuns la tensiunea de oprire. Continuîndu-se procesul de descărcare aceste elemente își inversează polaritatea, degajările de gaze devin abundente și presiunea crește rapid, putînd provoca explozii. Ca să se evite acest fapt, care poate degrada nu numai bateria ci și aparatura deservită de aceasta, s-au adaptat două soluții mai eficiente:

— utilizarea masei antipolare, constînd din introducerea unor compuși de cadmiu în catod și a unor compuși de nichel în anod. În acest fel, după inversarea polarității, un timp suficient de mare ca bateria pe ansamblu să ajungă la tensiunea de oprire, masa antipolară preia curentul pentru o conversie de semnul polarității inversate;

— adoptarea unui ventil de siguranță, de înaltă presiune, care se deschide în cazuri extreme, împiedicînd distrugerea elementului respectiv și a ansamblului.

În figura 1.70 s-a ilustrat un element cilindric, cu electrozi spiralați din care rezultă reperele componente. Acest element este prevăzut cu un ventil de siguranță reversibil, detaliat în figura 1.71.

Inelul de siguranță, din cauciuc sau alt material elastic, etanșează în condiții normale de funcționare. La presiuni mari capacul de plastic se deformează, inelul nu mai etanșează și presiunea se reduce, după care inelul revine la normal.

Un alt ventil de siguranță reversibil este reprezentat în figura 1.72. În acest caz capacul de închidere este din oțel (*2*) și are orificiul astupat de o garnitură de cauciuc (*4*) presată de un arc discoidal din oțel, sudat într-o singură parte. La o suprapresiune mare arcul cedează și revine după ce situația s-a normalizat.

Un ventil de siguranță nereversibil, care la o presiune critică perforează membrana de etanșare (*4*) este ilustrat în figura 1.73.

Electrozii spiralați, pe lîngă alte avantaje, prezintă și o soluție fericită pentru reducerea oxigenului la placa negativă ușor supradimensionată. Drumul oxigenului spre ieșire traversează separatorul și întîlnește în calea sa, pe drumul cel mai scurt anodul.

Electrozii spiralați se pot folosi cu succes și la elementele prismatice prin utilizarea unui calapod central de formă prismatică pe care se înfășoară perechile de electrozi cu membranele separatoare interpuse.

O tot mai largă solicitare o au minielementele de tip buton, cu capacități suficient de mari pentru a face față aparaturii electronizate, cu consum redus. Bateriile formate cu elemente buton se realizează prin suprapunere și au o formă cilindrică și energii specifice mai mari.

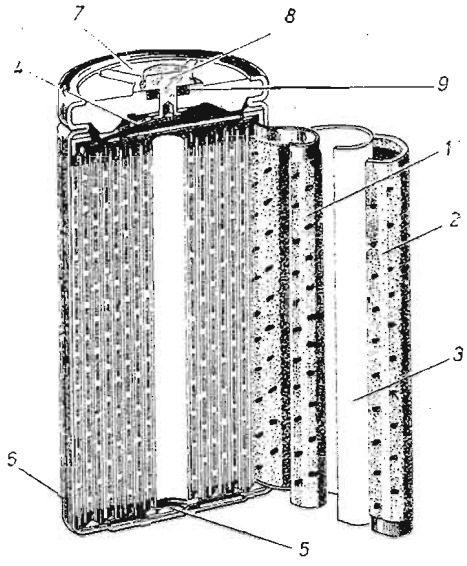


Fig. 1.70. Element cilindric Ni-Cd, cu plăci spiralate:

1 — placă pozitivă; *2* — placă negativă; *3* — membrană separatoare; *4* — conexiune bornă pozitivă; *5* — conexiune bornă negativă; *6* — vas de oțel de polaritate negativă; *7* — capac din material plastic; *8* — borna pozitivă; *9* — inel de siguranță.

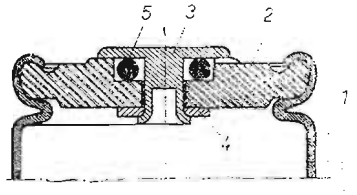


Fig. 1.71. Închidere cu ventil de siguranță reversibil:

1 — vasul de oțel; *2* — capacul din material plastic; *3* — borna pozitivă; *4* — garnitură de etanșare; *5* — inel de siguranță;

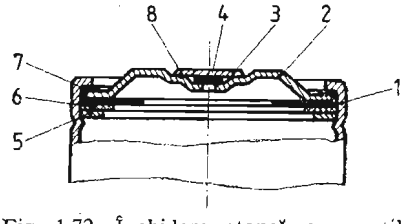


Fig. 1.72. Închidere etanșă cu ventil reversibil:

1 — vas cilindric de oțel; *2* — capac de oțel; *3* — arc discoidal sudat de capac (pct. 8); *4* — pastilă de etanșare din cauciuc; *5* — inel de oțel; *6* — garnitură de etanșare; *7* — piesă de izolare; *8* — punct de sudură.

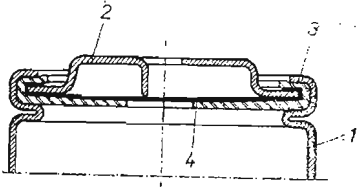


Fig. 1.73. Închidere cu ventil nereversibil:

1 — vas metalic; *2* — capac metalic profilat; *3* — garnitura de etanșare; *4* — membrana care se perforează la presiuni mari.

Figura 1.74 reprezintă un element buton de fabricație SAFT, cu plăci sinterizate, în imagine descompusă pentru distingerea reperelor și modului de asamblare.

Figura 1.75 ilustrează un tip de element buton cu electrozi presați. Pastilele electrod se obțin prin presarea unui amestec specific de masă activă pe o țesătură de nichel.

Acest tip are o capacitate ridicată dar nu poate suporta nici descărcări nici încărcări rapide de nivelul celor cu electrozi sinterizați.

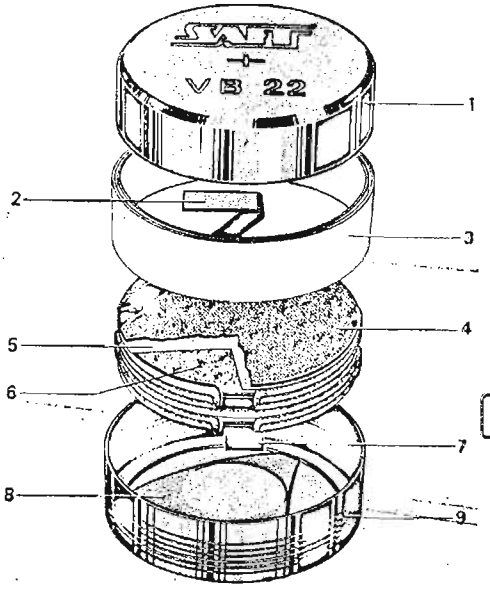


Fig. 1.74. Element buton (detalii constructive): *1* — cupa pozitivă; *2* — conexiunea pozitivă; *3* — garnituri izolatoare; *4* — placă pozitivă; *5* — separator; *6* — placă negativă; *7* — conexiune negativă; *8* — resort; *9* — cupa negativă.

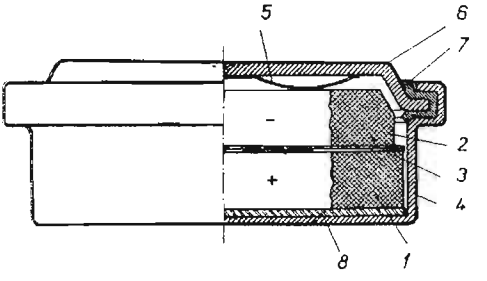


Fig. 1.75. Element Ni-Cd, tip buton cu electrozi presați: *1* — element pozitiv; *2* — electrodul negativ; *3* — separator; *4* — vasul de oțel; *5* — arc de presare; *6* — capac de oțel (borna negativă); *7* — garnitură de etanșare; *8* — rondelă microporoasă.

În tabelul 1.55 s-au înscris caracteristicile principale ale elementelor buton de fabricație SAFT-Franța, care stau la baza unor baterii cilindrice de tensiuni nominale multiple (vezi tabelul 1.56).

Tabelul 1.55

Elemente de tip VB (SAFT — Franța)

Tipul	Capacitatea C_5 [mAh]	Masa [g]	Dimensiunile [mm]	
			grosimea *h*	diametrul ∅
VB 4	40	3,5	6	15,7
VB 10	100	7,0	5,3	23,0
VB 22	220	12,0	7,8	25,1
VB 30	300	18,0	5,5	34,7
VB 60	600	31,0	9,8	34,7

Notă: Toleranțele masei sînt de ± 10%. Toleranțele grosimii de ± 0,3 mm. Toleranțele diametrului de ± 0,2 mm.

Tabelul 1.56

Baterii cilindrice cu elemente VB (SAFT — Franța)

Număr de elemente (n)	Elementul de bază și diametrul bateriei									
	VB 4		VB 10		VB 22		VB 30		VB 60	
	h [mm]	M [g]	h [mm]	M [g]	h [mm]	M [g]	h [mm]	M [g]	h [mm]	M [g]
2	18,1	10	17,2	22	22,2	32	18,4	52	27,0	78
3	24,2	14	22,6	29	30,1	44	24,0	70	36,9	108
4	30,3	18	28,0	36	38,0	56	29,6	87	46,8	137
5	36,5	21	33,4	43	45,9	67	35,2	104	56,7	167
6	42,6	25	38,8	50	53,8	79	40,8	121	67,0	196
7	48,7	28	44,2	57	61,7	91	46,4	138	76,5	226
8	54,9	32	49,6	64	69,6	103	52,0	156	86,4	256
9	61,0	36	55,0	71	77,5	114	57,6	173	96,3	285
10	67,1	39	60,4	78	85,4	126	63,2	190	106,2	315
11	73,2	43	65,8	85	93,3	138	68,8	207	116,1	344
12	79,4	47	71,2	92	101,2	149	74,4	224	126,0	374
13	85,5	50	76,6	99	109,1	161	80,0	242	135,9	404
14	91,6	54	82,0	106	117,0	173	85,6	249	145,8	433
15	97,8	57	87,4	113	124,9	184	91,2	266	155,7	463
16	103,9	61	92,8	120	132,8	196	96,8	283	165,6	492
17	110,0	65	98,2	127	140,7	208	102,4	300	175,5	522
18	116,1	68	103,6	134	148,6	220	108,0	318	185,4	552
19	122,3	72	109,0	141	156,5	231	113,6	335	195,3	584
20	128,4	76	114,4	148	164,4	243	119,2	352	205,2	611
21	134,5	79	119,8	155	172,3	255	124,8	369	215,1	640
22	140,7	83	125,2	162	180,2	266	130,4	386	225,0	670
23	146,8	86	130,6	169	188,1	278	136,0	404	234,9	700
24	152,9	90	136,0	176	196,0	290	141,6	421	244,8	729

Notă: M reprezintă masa cu o toleranță de $\pm$ 10%; h reprezintă înălțimea bateriei fără legăturile terminale cu o toleranță de $\pm$ 0,5 mm. Tensiunea bateriei este 1,2 $\times$ n (numărul de elemente).

Elementele buton, respectiv bateriile rezultate din înserierea acestora, au o tot mai largă utilizare datorită calităților lor specifice: etanșeitate totală, rezistență mecanică la șocuri și vibrații mai mare decît a oricărui alt element, suportă supraîncărcări prelungite și descărcări de șoc de ordinul a 10 C (v. fig. 1.76), nu necesită nici un fel de întreținere și pot fi depozitate nelimitat în orice stare de încărcare.

O tot mai largă utilizare o au elementele etanșe de formă cilindrică. Ele au dimensiuni de gabarit similare cu cele ale elementelor galvanice primare și le pot substitui. Deși costurile inițiale sînt mult mai ridicate, datorită numărului mare de cicluri funcționale, valoarea lor repartizată la numărul de cicluri funcționale este mai redusă chiar decît cea a elementelor Leclanché. Avînd rezistențe interne reduse, aceste elemente pot acoperi regimuri motorice mai bine decît oricare element galvanic (exceptînd pe cele Ag-Zn).

În tabelul 1.57 s-au trecut caracteristicile elementelor cilindrice din seria VR (fabricație SAFT-Franța). Și aceste elemente au calități superioare: sînt etanșe, se pot depozita o durată indefinită în orice stare de încărcare, se pot reîncărca rapid și au durată de viață și fiabilitate remarcabilă. La descărcări profunde pot acoperi 500 cicluri funcționale, iar la descărcări sub 50% pot asigura peste 2000 de cicluri. Au un palier de tensiune constantă chiar și în regimuri intense (v. fig. 1.77) și pot fi utilizate în limite termice foarte largi (— 40°C — + 50°C).

Seria VX este o serie paralelă cu seria VR, care însă poate fi utilizată în regimuri rapide necontrolate, fără nici un pericol. Această variantă are aplicații în domenii speciale (militare și industriale) și se folosește cu precădere pentru lămpile de mină destinate exploatărilor cu pericol ridicat de explozie.

Figura 1.78 reprezintă două elemente VR, de fabricație SAFT, iar figura 1.79 seria RS de elemente cilindrice VARTA de capacitate C_{10}, cuprinse între 0,1 și 7 Ah.

Acumulatoarele etanșe de format prismatic (prismă dreptunghiulară) au caracteristici similare cu cele de același format, prevăzute cu ventil (v. tabelul 1.53).

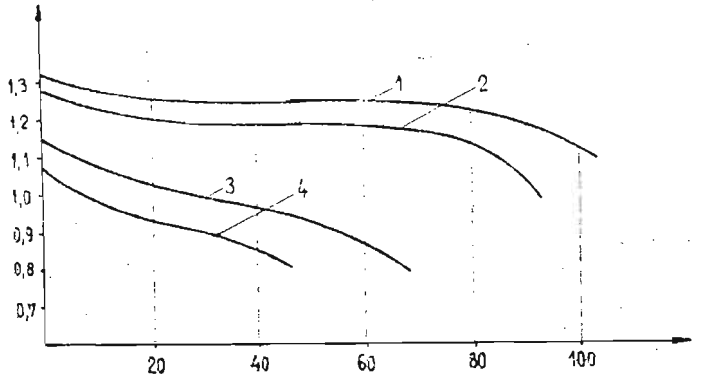


Fig. 1.76. Curbele de descărcare în diferite regimuri (elemente și baterii VB):

1 — descărcare în regim de 5 h ($I = 0{,}2\ C_5$); *2* — descărcare în regim de 1 h ($I = C_5$); *3* — descărcare în regim de 11 min ($I = 5\ C_5$); *4* — descărcare în regim de 5 min ($I = 10\ C_5$).

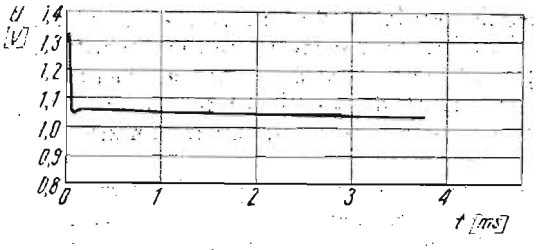
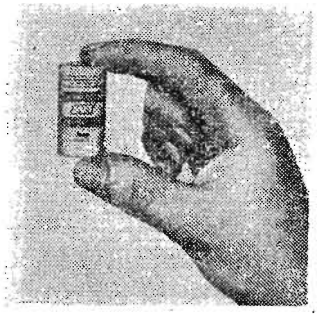


Fig. 1.77. Curba de descărcare cu I = 30 C = 60 A, pentru elementul VR1, 2RR.

Tabelul 1.57

Caracteristiile elementelor Cd-Ni, seria VR (SAFT)

Tipul	C_5 [mAh]	Masa [g]	Dimensiunile [mm]		Curentul maxim de încărcare [mA]				Timpul de încărcare [h]			
			Ø	H	Temperatura [°C]				Temperatura [°C]			
					−30	−20	−10	0	−30	−20	−10	0
VR 0,1	100	11	14,5	18,0	3	5	10	20	34	21	11	6
VR 0,45	450	21	17,3	28,7	13,5	22,5	45	90	34	21	11	6
VR 0,5 AA	500	24	14,5	50,8	15	25	50	100	34	21	11	6
VR 0,7	700	39	26,1	26,8	21	35	70	140	34	21	11	6
VR 1,2 RR	1200	51	22,7	42,7	36	60	120	240	34	21	11	6
VR 1,8 C	1800	77	26,0	49,7	54	90	180	360	34	21	11	6
VR 2,5	2500	105	33	43,5	60	110	200	375	42	24	14	8
VR 4 D	4000	150	33	60,5	95	175	320	600	42	24	14	8
VR 7 F	7000	240	33	91,3	150	245	380	700	47	30	20	12
Vr 10 SF	10000	400	41,7	89,3	200	300	450	650	50	35	25	19



a

b

Fig. 1.78. Elemente VR, cu electrozi spiralați:
a — elementul VR1, 2RR;
b — elementul VR10SF.

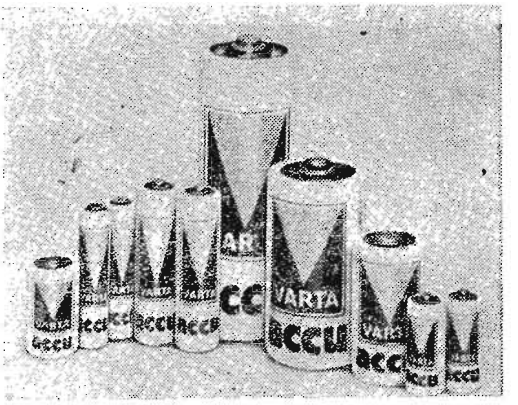


Fig. 1.79. Elemente Ni-Cd, cilindrice, de diferite capacități (0,1—7 Ah).

S-a subliniat că se realizează și acumulatoare prismatice cu electrozi spiralați, cu o densitate de energie superioară și cu factor de umplere (la asamblarea în baterii) mai bun decît al elementelor cilindrice. Elemente SAFT, din seria VO pot debita în regim continuu curenți de nivelul $I = C_5$, cu capacități ridicate, și pentru solicitări intermitente curenți de ordinul $I = 5C$ — — 20C. Aceste elemente se pot grupa în baterii cu 2,3—10 unități. În tabelul 1.58 s-au înscris dimensiunile și masa elementelor de capacități cuprinse între 3,8 și 9,9 Ah.

Tabelul 1.58

Caracteristicile elementelor Cd-Ni cu plăci spiralate (prismatice) seria VO (SAFT — Franța)

Tipul	Capacitatea nominală C_5 [Ah]	Dimensiunile [mm]				Masa [kg]
		lungimea	lățimea	înălțimea		
				fără borne	cu borne	
VO 4 C	3,8	63	18,4	68,4	73,8	0,170
VO 4 US	4,4	62,8	18,6	68,4	73,6	0,210
VO 9	9,9	97	18,8	101	106,6	0,390

Elementele etanșe, cilindrice din seria VR și VX, ca și cele prismatice din seria VO (sau serii omoloage ale altor fabricații) deservesc, în general, aparatura portabilă care reclamă condiții de fiabilitate ridicată. Pentru lămpile de mină, în special pentru cele folosite în medii grizutoase, se folosesc cu precădere acumulatoare Ni-Cd de construcție etanșă. Ele alimentează o lampă de cască, care iluminează frontul de lucru, lăsînd amîndouă mîinile libere pentru operator. Acest gen de lampă poate fi folosit în orice muncă de noapte (pe șantiere de construcții, la sudura efectuată pe schele, în muncile agricole, la reviziile de vagoane C.F.R., în depanări auto etc.) Figura 1.80 reprezintă o astfel de lampă alimentată de la o baterie cu două sau trei elemente de fabricație KRUSIC-Iugoslavia, iar figura 1.81 o lampă de fabricație SAFT-Franța alimentată de trei elemente VR 10. Alimentarea de încărcare a bateriei 3VR10 este ilustrată schematic în figura 1.82.
Caracteristicile acestor lămpi sînt date în tabelul 1.59.

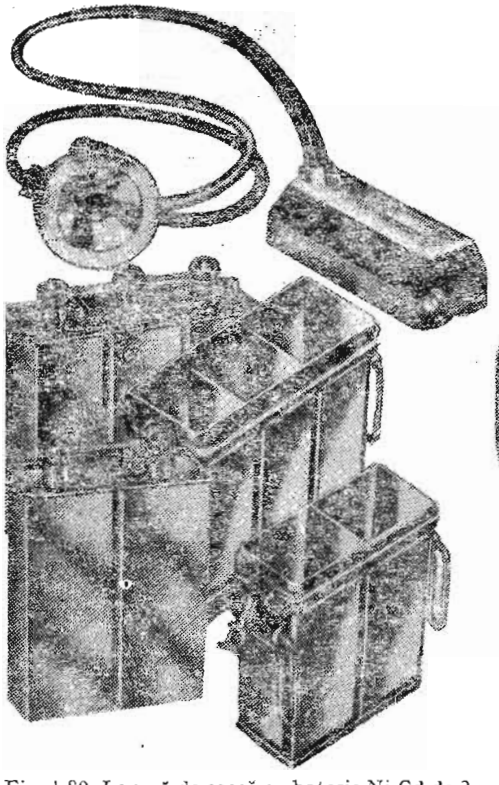


Fig. 1.80. Lampă de cască cu baterie Ni-Cd de 2; 4, respectiv 3; 6 V (cu două și trei elemente) — KRUSIC — Jugoslavia.

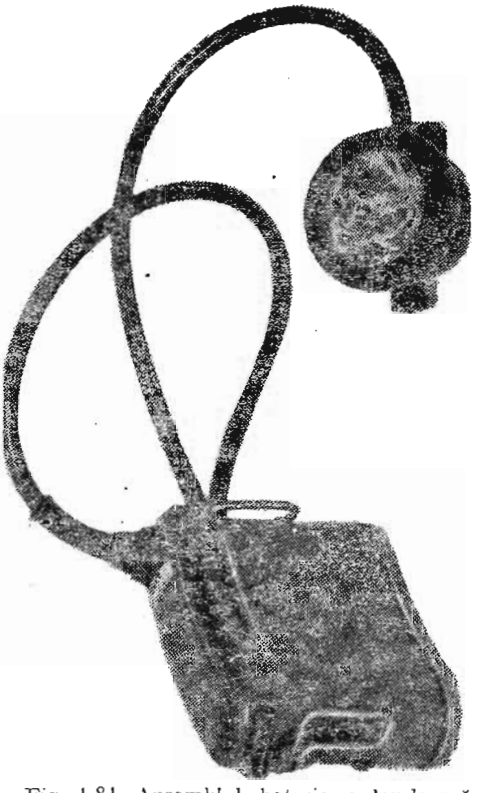


Fig. 1.81. Ansamblul baterie-cordon-lampă de cască pentru iluminatul minier.

Tabelul 1.59

Caracteristicile unor lămpi de mină

Fabricația	Tipul de lampă	Dimensiunile [mm]			Tensiunea [V]	Masa [kg]	Faza mare		Faza mică	
		L	*l*	*h*			Curentul [A]	Durata [h]	Curentul [A]	Durata [h]
KRUSIK — Iugoslavia	RL — 19	115	48	165	2,5	1,8	1	12 — 13	0,5	20
	RL — 18	135	54	165	3,75	2,5	1	12 — 13	0,5	20
SAFT — Franța	3 VR 10	154	54	128	3,75	1,7	0,9	10	0,5	20

Lampa de mină, de fabricație SAFT, este mai ușoară, mai comodă (se mulează prin formă de corp) și oferă o mare siguranță funcțională. Bateria se compune din trei elemente cilindrice (VR sau VX) de 10 Ah, cu electrozi spiralați, complet etanșe și ușor de înlocuit. Elementele sînt închise într-o cutie de material plastic, ignifug și antistatizat, cu o foarte mare rezistență mecanică; capacul, din același material, închide etanș bateria, iar prin capac, un

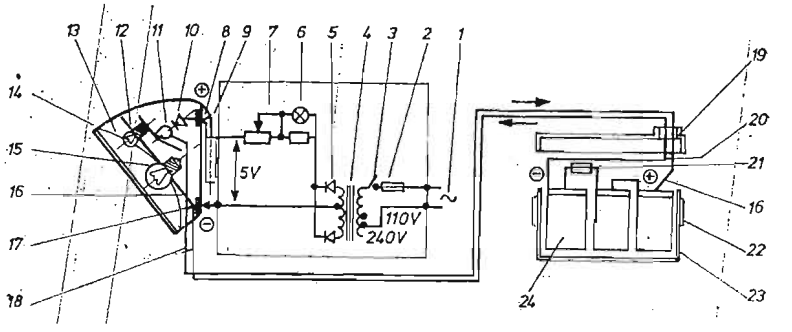


Fig. 1.82. Schema de încărcare individuală a bateriei 3VR10 (SAFT — Franța):

1 — fișă de alimentare în c.a.; *2* — fuzibil; 3 — întreruptor; *4* — transformator; *5* — redresor; *6* — lampă de semnalizare; *7* — rezistență de reglaj; *8* — contactul pozitiv; *9* — piesă de prindere far; *10* — diodă de siguarnță; *11* — comutator rotativ; *12* — soclul becuri; *13* — reflectorul; *14* — becul secundar (de repaus); *15* — becul principal (de lucru); *16* — conductorul pozitiv (negru); *17* — contact negativ; *18* — cablul de alimentare; *19* — capac baterie; *20* — conductor negativ (alb); *21* — fuzibil de siguranță; *22* — reper de prindere la curea; *23* — cutie baterie.; *24* — element VR 10.

cordon de alimentare, flexibil și rezistent, face legătura cu lampa de cască. Farul lămpii are două becuri, unul pentru iluminatul locului de muncă (faza mare), iar al doilea pentru lumina de repaus (faza mică). Tot în interiorul farului este plasată o diodă de siguranță pentru blocarea curentului invers. Încărcarea se poate face de la prizele de curent, fixate într-un rastel (în cazul unei încărcări colective) sau de la un încărcător individual (v. fig. 1.82).

Există o varietate de acumulatoare pentru alimentarea unor lămpi portabile. Lămpile pentru control și depanări, ca cea ilustrată în figura 1.83, s-au dovedit însă mai puțin practice decît lampa de cască. În schimb lămpile de mînă (v. fig. 1.84) sau lanterna de piept (fig. 1.85), de forme și mărimi diferite au o largă utilizare.

Unele de formă miniaturală, de mărime unui creion, de greutate redusă (cîteva zeci de grame) este ușor de purtat și se poate folosi pentru iluminarea unor locuri inaccesibile lămpilor obișnuite.

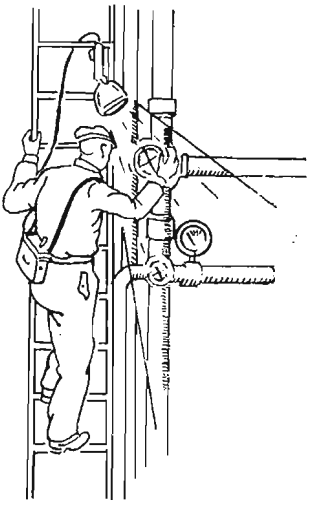


Fig. 1.83. Utilizarea lămpii TUM-13 pentru control și depanări.

1.4.2. ACUMULATOARE Ni-Fe

Acest acumulator a fost pentru prima dată semnalat în 1893 de G. Darrieus, ca aparținînd categoriei de acumulatoare cu electrolit invariabil, respectiv cu electrolit care nu participă la reacție și nu-și modifică densitatea de-a lungul ciclului de încărcare-descărcare. Totuși acumulatorul, legat de numele lui T.A. Edison, este brevetat și realizat în 1900—1909.

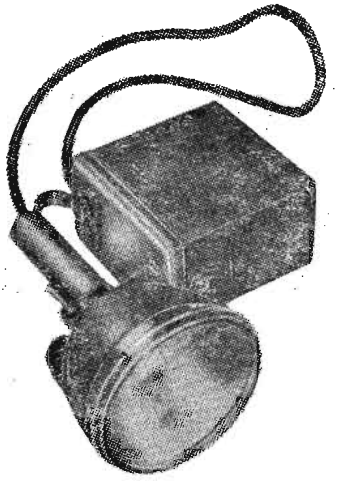


Fig. 1.84. Lampă portabilă tip TUM (NIFE — R.D.G.)

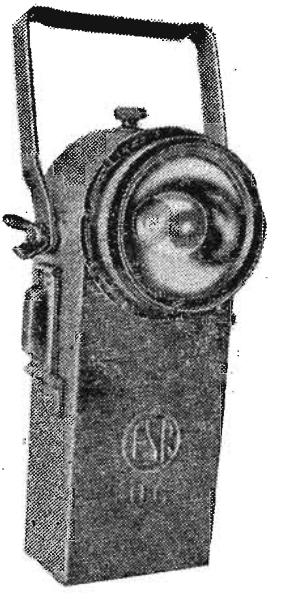


Fig. 1.85. Lampă tip lanternă (UG — Polonia).

În 1904, după succesul acumulatorului Ni-Cd, se renunță la acumulatorul Ni-Fe. Inventatorul, preocupat de înlăturarea părților slabe ale acumulatorului, în 1908 prezintă cu un acumulator nou, care, cu mici modificări, se găsește pe piața mondială și astăzi, în special pentru tracțiunea electrică și utilizări staționare, domenii în care, privit prin prisma duratei de viață, depășește valorile realizate de omoloagele lui din alte sisteme electrochimice din fabricația curentă. În prezent țările cu tehnică avansată au o industrie bine pusă la punct, de acumulatoare Ni-Fe, cu plăci pozitive tubulare sau casetate și cu plăci negative casetate sau de tip presat și sinterizat.

1.4.2.1. REACȚIA DE BAZĂ. TRANSFORMĂRI ENERGETICE

Mecanismul de reacție la elementele Ni-Fe a fost mult controversat, el depinzînd de regimul de descărcare și în special de profunzimea descărcărilor. Cercetările recente au considerat că la anod reacția normală de descărcare este:

$$Fe + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2e \qquad (1.72)$$

Dacă descărcarea este mai profundă, oxidarea electrodului de fier (anodul) continuă:

$$3\ Fe(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^- \qquad (1.73)$$

În acest fel, la o descărcare completă a anodului avem:

$$3\ Fe + 8\ OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8\ e^- \qquad (1.74)$$

Dat fiind faptul că în fabricațiile curente anodul se dimensionează în exces, se ajunge rareori la reacțiile (1.73 și 1.74).

La catod, pentru electrodul de nichel, se regăsește reacția (1.70) (v. §1.4.1.1).

Reacția de bază, globală, se poate scrie pentru un acumulator exploatat normal:

$$2\ NiOOH + Fe + 2\ H_2O \rightleftarrows 2\ Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \qquad (1.75)$$

(stare încărcată) (stare descărcată)

$$8\ NiOOH + 3\ Fe + 4\ H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} 8\ Ni(OH)_2 + Fe_3O_4 \qquad (1.76)$$

La anod, mecanismul de reacție într-o descărcare normală este:

$$Fe + 2\ OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2\ e^- \qquad (1.77)$$

Energia liberă de reacție, $\Delta G^\circ = -40{,}420$ kcal/mol $= -169\,238$ J/mol

și rezultă: $E^0_{(-)} = -\dfrac{\Delta G^\circ}{2F} = -\dfrac{-169\,238}{2 \cdot 96\,487} = +0{,}877$ V

La catod, într-o descărcare normală se poate scrie relația (1.70), care conduce la $\Delta G^\circ = 22{,}584$ kcal/mol $= 94560$ J/mol, respectiv la:

$$E^0_{(+)} = -\frac{94\,560}{2 \cdot 96487} = -0{,}490\ \text{V}.$$

Pentru reacția globală (1.75) rezultă $E^\circ = -\dfrac{94\,560 - (+169\,238)}{2 \cdot 96\,487} =$

$$= 0{,}490 + (+0{,}877) = 1{,}367\ \text{V}.$$

Din această reacție rezultă că pentru producerea a 1 Ah se angajează 5,14 g de masă activă. Energia specifică, teoretică, pentru tensiunea de 1,367 V/element este:

$$\left[\frac{1}{5{,}14}\ \frac{\text{Ah}}{\text{g}}\right] \cdot 1{,}367\ [\text{V}] = \frac{1{,}367 \cdot 1000}{5{,}14}\left[\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}\right] = 266\ [\text{Wh/kg}].$$

Pentru valoarea medie a tensiunii pe element, în descărcări normale, de 1,2 V, rezultă o energie specifică: $\dfrac{1{,}2}{5{,}14} \cdot 1000 = 234$ Wh/kg, valoare superioară celei obținute de la elementele Ni-Cd.

La descărcări profunde (1.76) se angajează o cantitate mai mare de masă activă, la valori mai reduse ale tensiunii medii, și energia specifică se înrăutățește, de aceea nu se recomandă exploatarea acumulatorului Ni-Fe în astfel de regimuri funcționale.

• **Tensiunea.** Tensiunea nominală, ca și la acumulatoarele Ni-Cd, de 1,2 V, iar tensiunea în gol are valori cuprinse între 1,3 și 1,5 V, în funcție de modul de încărcare și timpul de repaus, după încărcare. Așa cum rezultă și din relația (1.75), electrolitul nu participă la reacția de conversie și tensiunea nu depinde de starea de încărcare, respectiv de densitatea electrolitului.

La acest cuplu electrochimic temperatura influențează în mai mare măsură valoarea tensiunii, de aceea acumulatoarele Ni-Fe se folosesc numai în domenii de temperatură cuprinse între + 45°C și 0,°C. La — 10°C numai 25—30% din capacitatea nominală poate fi utilizată, tensiunea ajungînd rapid la valoarea de prag limită.

Tensiunea variază în mai mare măsură cu regimul de descărcare. În tabelul 1.60 s-a înscris valoarea tensiunii inițiale și medii pentru diferite regimuri de descărcare (tensiunea finală fiind considerată 1,0 V).

Tabelul 1.60

Valoarea tensiunii inițiale și medii în funcție de regimul de descărcare (25° C)

Regimul de descărcare	Tensiunea [V]	
	inițială	medie
10 h ($I = 0,1 \times C_5$)	1,49	1,30
8 h ($I = 0,125 \times C_5$)	1,48	1,25
6 h ($I = 0,167 \times C_5$)	1,45	1,20
5 h ($I = 0,2 \times C_5$)	1,40	1,75
4 h ($I = 0,25 \times C_5$)	1,35	1,60
3 h ($I = 0,33 \times C_5$)	1,33	1,50
2 h ($I = 0,5 \times C_5$)	1,25	1,10
1 h ($I = C_5$)	1,17	1,05

Datorită faptului că la regimuri rapide se atinge repede tensiunea finală, fără să poată fi pusă în valoare capacitatea disponibilă a plăcilor electrod, acest acumulator poate fi exploatat rațional în regimuri cascadă: cînd se atinge tensiunea de oprire (1 V) se reduce curentul sarcină, obținîndu-se un salt al tensiunii; după atingere, la acest curent-sarcină, a tensiunii de oprire se reduce în continuare curentul, realizîndu-se un nou salt al tensiunii, pînă la punerea în valoare a întregii capacități de electrod. În tabelul 1.61 s-a înscris un regim cascadă, cu tensiunile inițiale și finale și cu valoarea efectivă și relativă a capacității realizate.

În tracțiunea electrică, unul din domeniile principale de utilizare pentru acumulatorul Ni-Fe, se întîlnește un regim sarcină similar: la pornire se absoarbe un curent mare, în regim sarcină curentul se reduce și se înregistrează salturi la accelerări sau în pantă. După fiecare oprire ciclul se repetă și în final, după 3—6 h se epuizează capacitatea disponibilă.

Tabelul 1.61

Regim de descărcare în cascadă

Curentul sarcină [A]	Tensiunea [V]		Durata descărcării [h]	Capacități realizate	
	inițială	finală		[Ah]	[%]
60	1,20	1	0,5	30	35
40	1,05	1	0,5	20	23,6
30	1,06	1	0,5	15	17,8
20	1,07	1	0,5	10	11,8
10	1,08	1	1	10	11,8
TOTAL			3	85	100

• **Rezistența internă.** Ca și la acumulatorul Ni-Cd, rezistența internă este o sumă a celor trei componente: polarizarea de activare, polarizarea de concentrație și componenta ohmică. Aceasta din urmă este o sumă a rezistenței plăcilor electrod, electrolitului, membranelor separatoare și a conexiunilor. Rezistența depinde de starea de încărcare și de capacitatea elementului. Pentru capacitatea de 1 Ah rezistența internă are valori cuprinse între 0,4 și 0,5 Ω; pentru capacități de valoarea C [Ah], rezistența internă este de C ori mai mică. Respectiv, pentru un acumulator Ni-Fe de 100 Ah, rezistența internă este 0,5: 100 = 0,005 Ω, în stare încărcată și la temperatura de 25°C. Pe măsură ce se descarcă acumulatorul, rezistența internă crește, ajungînd la valori sporite cu peste 50% în jumătatea finală a capacității.

Rezistența internă este mult influențată de calitatea membranelor separatoare și în special grosimea și porozitatea acestora sînt determinante; ea crește mult cu scăderea temperaturii, făcînd ca aceste acumulatoare să fie practic inutilizabile la temperaturi negative. Pentru temperaturi cuprinse între 0 și 25° C se poate considera o variație liniară a rezistenței de forma $R_t = R_{25}(1 + \alpha t)$, în care valoarea lui α se cuprinde între 0,005 și 0,007. Pentru temperaturi negative parametrul α crește nelinear, cu valori cuprinse între 0,01 și 0,02.

• **Capacitatea.** Și la acest tip de acumulator capacitatea depinde de: regimul funcțional, temperatura medie la care se efectuează descărcarea, tipul și grosimea membranelor separatoare. Datorită rezistenței interne mai ridicate decît cea a acumulatoarelor Ni-Cd, cuplul electrochimic Ni-Fe nu este indicat pentru regimuri rapide, fiindcă se atinge tensiunea de oprire înainte de a fi pusă în valoare capacitatea electrozilor. Aceste acumulatoare sînt destinate unor regimuri de exploatare medii și ușoare (v. fig. 1.86).

În diagrama 1.87 iese în evidență căderea bruscă a capacității pentru regimuri mai mici de 2 h.

Capacitatea este afectată și de temperatura de lucru, cu atît mai mult cu cît regimul de descărcare este mai rapid, datorită în special creșterii rezistenței interne.

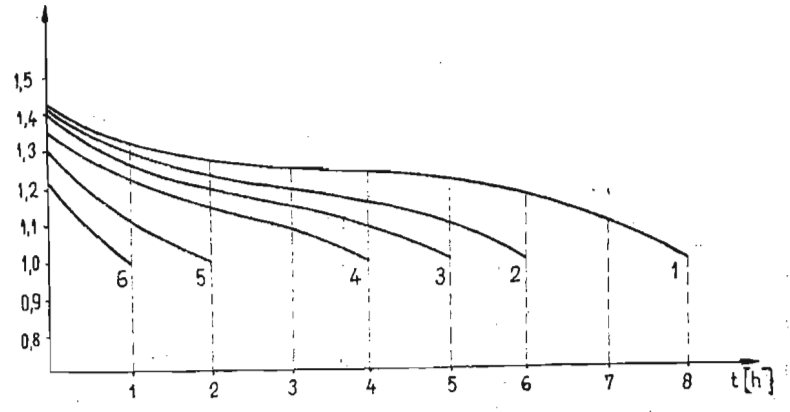


Fig. 1.86. Variația tensiunii cu regimul de descărcare.
1 — regim de 8 h (0,125 C_8); *2* — regim de 6 h (0,167 C_8); *3* — regim de 5 h (0,2 C_8); *4* — regim de 4 h (0,25 C_8); *5* — regim de 2 h (0,5 C_8); *6* — regim de 1 h ($I = C_8$).

În figura 1.88 se arată dependența capacității de temperatura și regimul de descărcare. În figura 1.88 se consideră variația capacității în procente, luîndu-se ca valoare de referință capacitatea pentru regimul respectiv la 25°C.

• **Randamentul.** La acumulatorul Ni-Cd randamentul, în special cînd acesta se exprimă prin raportul dintre energia debitată în regimul respectiv și energia consumată la încărcare, depinde foarte mult de regim. La încărcare, tensiunea medie este de 1,54—1,50 V/element, iar la descărcare valoarea medie a tensiunii este cu atît mai redusă cu cît regimul este mai rapid (v. fig. 1.86).

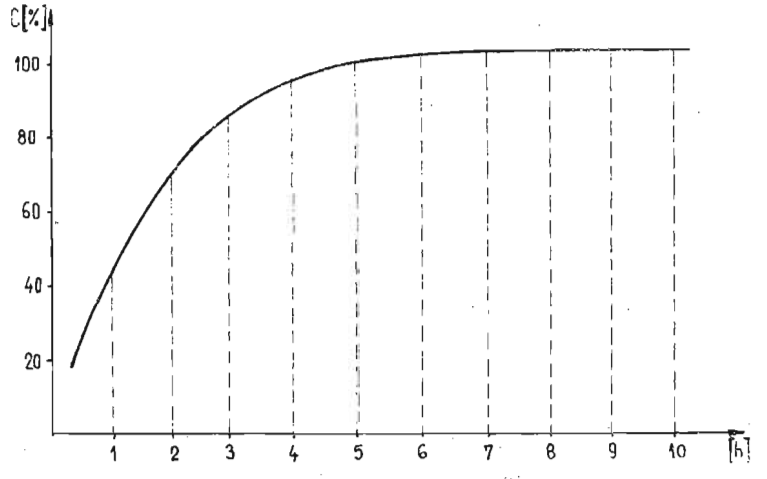


Fig. 1.87. Variația capacității cu regimul de descărcare (acumulatoare Ni-Fe cu regim nominal de 8 h).

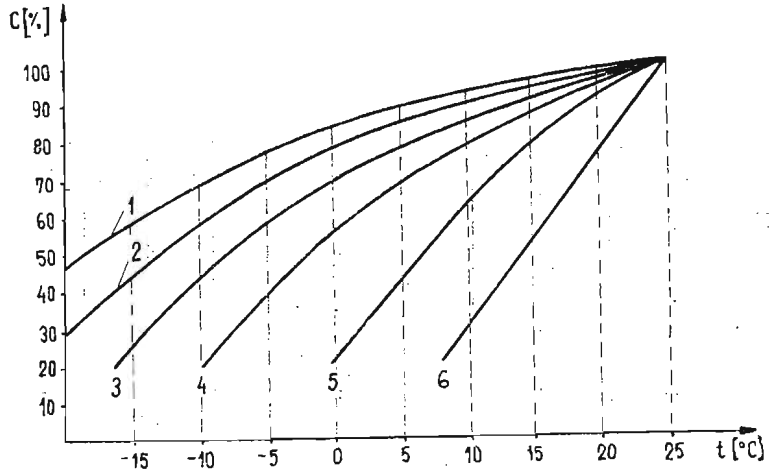


Fig. 1.88. Variația capacității cu temperatura, pentru diferite regimuri funcționale:
1 — regim de 8 h; *2* — regim de 6 h; *3* — regim de 4 h; *4* — regim de 3 h; *5* — regim de 2 h; *6* — regim de 1 h;

Pentru regimul nominal (C_5, C_8 sau C_{10}) la încărcare se consumă 125 Ah pentru 100 Ah disponibili la descărcare. În procente randamentul reprezintă în acest caz 80%. Cînd randamentul se exprimă prin energia disponibilă la descărcare, raportată la valoarea energiei consumate la încărcare, intervine și raportul tensiunilor medii respective. Pentru o tensiune medie, la încărcare, de 1,47 V și la descărcare de 1,1 V, raportul lor este 0,76. Randamentul energetic va fi în acest caz $\frac{100}{125} \cdot \frac{1,1}{1,47} \cdot 100 = 60\%$ și această valoare poate fi considerată reprezentativă pentru regimurile ușoare și medii. Pentru descărcări mai rapide (1—3 h) valoarea randamentului este mult mai redusă. În regim de 2 h numai 70% din capacitate poate fi pusă în valoare și randamentul scade sub 50%.

• **Autodescărcarea.** Autodescărcarea este mai pronunțată la acest tip de acumulator decît la omologul său Ni-Cd. După o lună de conservare, în stare inițială complet încărcată, acumulatorul își pierde 30—35% din valoarea capacității. După 6 luni el se consideră complet descărcat. Din figura 1.89 rezultă că autodescărcarea este mai pronunțată în primele zile (3—4%), media autodescărcării după 10 zile este de 1,4—1,5% pe zi, și se păstrează în continuare în jurul valorii de 1% pe zi. La temperaturi joase (0°C) valoarea autodescărcării este mai redusă.

Din cauza autodescărcării relativ mari, un acumulator Ni-Fe scos din funcțiune pentru mai mult timp nu se recomandă să se lase în stare încărcată. După o autodescărcare lentă și totală este nevoie de mai multe cicluri pentru a-i reface capacitatea nominală. De aceea, înainte de depozitare se recomandă o descărcare completă și o scurtcircuitare a bornelor. Se completează cu apă distilată nivelul de electrolit și se asigură o închidere perfectă

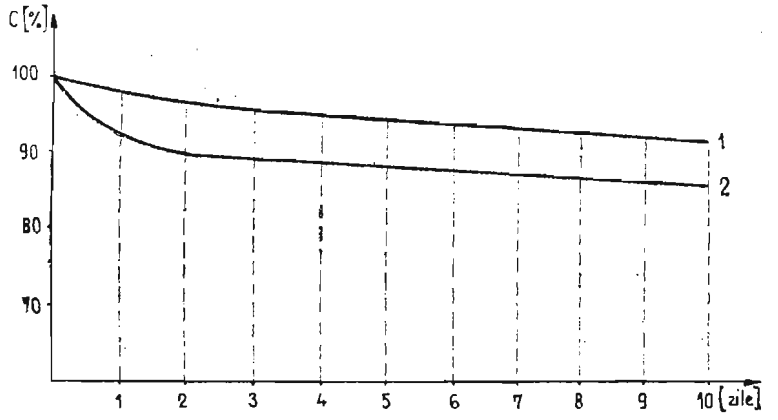


Fig. 1.89. Curbe de autodescărcare (Ni-Fe):
1 — la temperatura de 0°C; *2* — la 25°C.

a bușoanelor. La repunerea în funcțiune se încarcă cu un curent redus ($0{,}05 \times C_5$) timp de aproximativ 60 h și se obține capacitatea nominală.

Autodescărcarea mult mai mare a acumulatoarelor Ni-Fe decît cea a acumulatoarelor Ni-Cd se explică prin dizolvarea spontană a fierului în electrolitul alcalin, în stare încărcată. Potențialul staționar al fierului fiind cu 40—50 mV mai negativ decît cel al hidrogenului el se dizolvă cu degajare de hidrogen:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^+ + H_2 \qquad (1.78)$$

$$2\ Fe + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Fe(OH)_2 \qquad (1.79)$$

Reacțiile se dezvoltă destul de rapid, datorită pe de o parte supratensiunii de hidrogen reduse, la electrodul de fier, și pe de altă parte datorită ionizării oxigenului la o supratensiune mică. De aceea, așa cum rezultă și în practică, electrodul de fier realizat cu o pulbere de fier de puritate ridicată are o autodescărcare în jur de 40% pe lună; electrozii care au la bază fierul tehnic înregistrează autodescărcări lunare de două ori mai mari.

Încercările de a pasiva fierul în stare staționară și de a-l face activ numai în cazul polarizării anodice (prin tratarea fierului cu silicați sau fosfați de sodiu) nu au dat rezultate satisfăcătoare în practică.

Reducerea autodescărcării electrodului de fier rămîne o problemă deschisă pentru cercetare, și reducerea ei la nivelul acumulatorului Ni-Cd, i-ar mări mult eficiența și i-ar lărgi domeniile de utilizare (baterii de stocare a energiei fotovoltaice sau eoliene, cu o foarte lungă durată de viață).

• **Durata funcțională.** Și la cuplul nichel-fier durata de viață, exprimată în ani, variază în raport cu intensitatea și profunzimea solicitărilor. Totuși, acest cuplu excelează printr-o deosebit de lungă durată de viață, chiar în condiții extreme de solicitări mecanice și electrice. El are cea mai lungă durată funcțională, în raport cu celelalte cupluri electrochimice cunoscute și utilizate în aplicațiile curente ale tehnicii. În tracțiunea electrică, unde ciclul de încărcare-descărcare completă se repetă succesiv, un acumulator de acest

tip depășește 2000 de cicluri; în utilizări staționare, permanent încărcat și solicitat numai cînd rețeaua cade, ca sursă tampon pentru asigurarea funcționării neîntrerupte a instalației deservite, acumulatorul Ni-Fe poate depăși 25 ani de activitate. În primul caz costurile raportate la ciclul funcțional, iar în al doilea caz raportate la ani de viață, sînt mai reduse decît ale oricărui alt tip de acumulator.

Dacă acumulatorul trebuie scos din funcțiune și depozitat timp de mai multe luni, se procedează, așa cum am arătat în paragraful precedent, la o descărcare completă, la o completare a nivelului cu apă distilată și la o scurtcircuitare a bornelor. În acest fel nu este afectată nici capacitatea și nici durata funcțională. La reluarea activității se încarcă cu curent redus (de ordinul a 0,005 C_5) cu o cantitate de electricitate echivalentă cu de trei ori capacitatea nominală.

Adaosurile de ordinul a 0,2 .... 0,3% nichel și respectiv sulf în electrodul de fier îl activează, primul contribuind la reducerea oxizilor în timpul încărcării, iar celălalt ajută la dizolvarea anodică a fierului în timpul descărcării contribuind la o suplimentare a capacității și respectiv a duratei de viață cu 5 ... 15%.

1.4.2.3. DOMENII DE UTILIZARE ȘI TIPURI CONSTRUCTIVE

Acumulatorul Ni-Fe se folosește cu precădere în domeniile cu solicitări mecanice mari sau care impun o fiabilitate ridicată pentru o lungă perioadă funcțională, ori în medii explozive și cu pericol de incendiu. Construcția sa robustă este adecvată tracțiunii electrice, care deservește astfel de domenii sau utilizării sale în baterii staționare destinate zonelor de seismicitate ridicată, întreprinderilor industriale cu amestecuri inflamabile sau explozive, centrelor nucleare, ca unități de siguranță.

Electrodul pozitiv, tubular, al acestui tip de acumulator, pe lîngă robustețea construcției, are avantajul unei durate funcționale deosebit de mari. Cele mai multe tipuri de acumulatoare de acest gen au la bază placa tubulară, cu tuburi dispuse vertical în unul, două, trei sau patru etaje cu cîte 15 tuburi pe etaj (vezi fig. 1.90).

Electrodul negativ este format din casete dispuse vertical sau orizontal. Tuburile, respectiv casetele din tablă de oțel perforată și nichelată se prind în rame de oțel nichelat și constituie unități robuste, rezistente atît la solicitările mecanice cît și la cele electrice. În figura 1.91 sînt ilustrate plăcile negative, din casete dispuse orizontal corespunzătoare celor pozitive tubulare cu unul, două sau trei etaje.

Tabelul 1.62 cuprinde caracteristicile specifice ale unor plăci pozitive tubulare și negative casetate.

Unele fabricații asociază plăcilor pozitive tubulare, plăci negative sinterizate. În porii acestui suport sinterizat se introduce masa activă. Acumulatoarele de tip „alcabloc" se realizează din sinterizarea unui amestec de pudră de cupru cu fier magnetic, care constitue și masa activă. În figura 1.92, poziția *3* se vede un detaliu de placă tubulară cu inelele de consolidare.

Acumulatoarele Ni-Fe, pentru robustețe, durată de viață și costurile de fabricație mai reduse decît cele ale omoloagelor lor Ni-Cd, se fabrică în toate

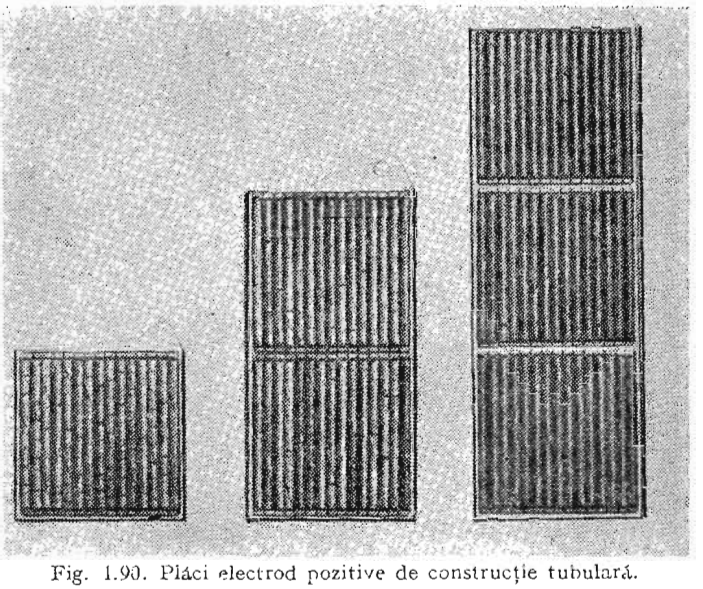


Fig. 1.90. Plăci electrod pozitive de construcție tubulară.

țările cu tehnică avansată. În tabelul 1.63 s-au înscris cîteva din fabricațiile mondiale de acumulatoare Ni-Fe, tipul de placă și seria de capacități.

Elementele Ni-Fe se asamblează în cutii sau rame, module de 4, 6 12 sau 24 V, în raport de mărimea elementului respectiv. Figura 1.63 ilustrează unul din modurile de fixare a elementelor la asmblarea acestora în bateriii

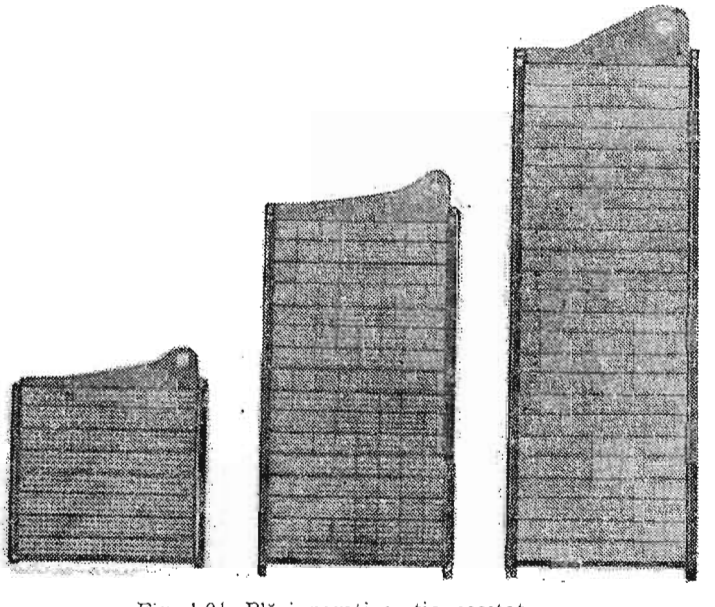
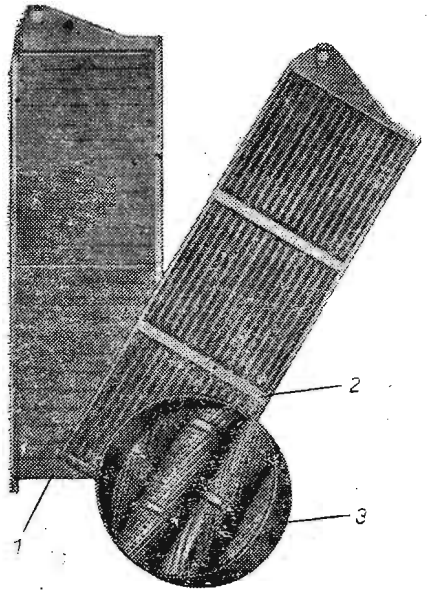
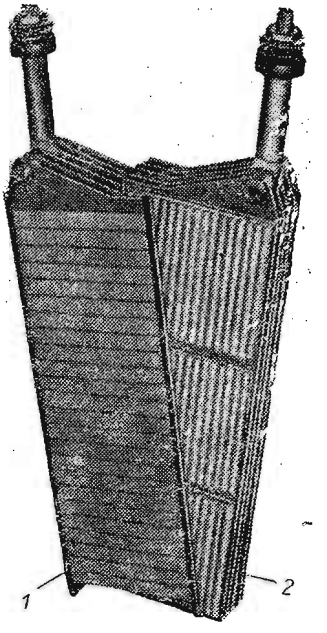


Fig. 1.91. Plăci negative, tip casetat.



a

Fig. 1.92.a — Plăci electrod negative (*1*) și pozitive (*2*) cu inele de consolidare (detaliu *3*).



b

Fig. 1.92.b — Ansamblu grup negativ (*1*) și pozitiv (*2*).

Tabelul 1.62

Caracteristicile unor plăci tubulare și negative casetate pentru acumulatoare Ni-Fe

Tipul plăcii	Nr. de tuburi pe placă	Nr. tuburi pe etaj	Înălțimea tubului [mm]	Capacitate placă [Ah]	Nr. de casete pe placă	Lungimile casetei [mm]	Dispoziția
A	30	15	114	37,5	24	76	verticală 3×8
B	15	15	114	18,75	16	55	verticală 2×8
C	45	15	114	56,25	24	76	orizontală
D	60	12	114	75	48	76	orizontală
N	7	7	79	5,62	3	76	verticală 1×3
F	4	4	114	5	4	55	verticală 2×2

NOTĂ: Diametrul tuburilor este același ∅ = 6,35 mm; lățimea casetelor 12,7 mm și grosimea lor 3,2 mm.

În figura 1.93 se arată modul de izolare pentru elementele în cutii metalice fără benzi de ebonită sau material plastic (fig. 1.93, *a*) și respectiv cu benz izolatoare (fig. 1.93, *b*).

Elementele Ni-Fe au înălțimile tipizate și diferitele fabricații indică înălțimea printr-un simbol. Fabricația SAFT notează cu:

R — elemente de înălțime mică, P — elemente de înălțime mijlocie, T — elemente înalte, U — elemente foarte înalte.

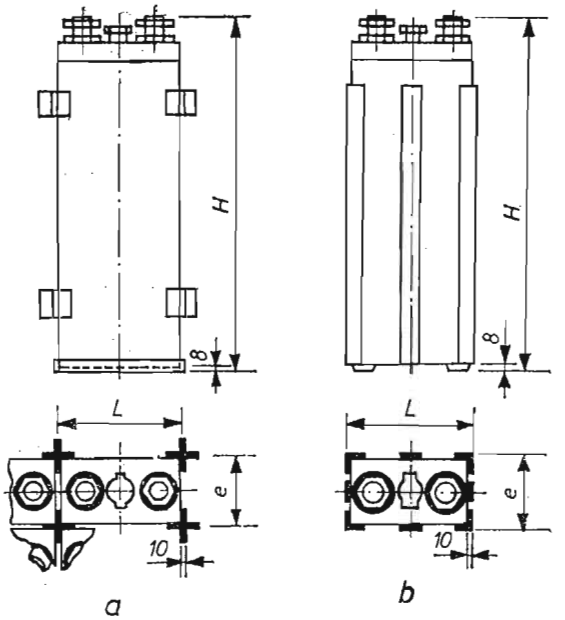


Fig. 1.93. — Modul de izolare a elementelor în cutii metalice:
a — element în vase metalice; *b* — element cu benzi izolatoare lipite de vasul metalic.

Elementele cu rezervă mare de electrolit, la care completările cu apă se fac mult mai rar, au o literă suplimentară:

H — pentru rezervă de electrolit numai pe înălțimea elementului, HW — (high wide cell), cînd și lățimea, respectiv lungimea elementului este majorată, pentru sporirea cantității de electrolit.

Capacitatea nominală a elementelor, respectiv a bateriilor rezultate din înserierea acestora, este în regim de 5 h, uneori în regim de 8 h, pentru tracțiune și în regim de 10 h pentru utilizări staționare.

Se precizează însă frecvent și valoarea capacităților în regim de 2,3 și 4 ore în prospectele diferitelor fabricații.

În tabelul 1.64 și 1.65 s-au înscris dimensiunile și masa diferitelor tipuri de acumulatoare cu plăci tubulare din seria TJN de fabricație U.R.S.S., destinate tracțiunii electrice.

Vasele acestor elemente sînt din oțel nichelat, cu pereții netezi, cu ebonită riflată în exterior. La înserierea lor în baterii, vasele așezîndu-se unul lîngă altul, ebonita constituie un strat izolator, iar riflurile facilitează circulația aerului și ușurează răcirea.

Cifrele din prima coloană a tabelului 1.64 reprezintă capacitatea, în Ah, în regim de 5 h, pînă la tensiunea de oprire de 1 V/element. Descărcate în regim de 1 h, pînă la 0,5 V/element se obțin valori apropiate de capacitatea nomonală (C_5).

Elementele mici și mijlocii (seria JN) au capacitatea, dimensiunile și greutatea înscrise în tabelul 1.65. Capacitatea lor nominală (înscrisă în coloana 1) este în regim de 8h, pînă la tensiunea de 1 V/element. Descărcate în regim de 1 h, pînă la 0,5 V/element se regăsește aceiași capacitate.

Tabelul 1.63

Acumulatoare Ni-Fe. Producători, tip de placă și serii de capacități

Fabricația	Emblema comercială	Tipul de placă și seria de capacități	Observații
Varta, Deutsche Edison Akkumulatoren Co	VARTA-Deac	Plăci tubulare în șirul de capacități de la 37,5 Ah la 1050 Ah în cutii metalice de oțel nichelat, cu sau fără rifluri de ebonită sau material plastic	Produce și Ni-Cd cu plăci tubulare serie 4,8 la 1050 Ah
ESB Incorporated (fost Edison Storage Battery Co	EXIDE	Elemente cu plăci tubulare în serii de capacități cuprinse între 5,6 și 1250 Ah	—
Société des Accumulateurs Fixes et de Traction	SAFT	Elemente cu plăci tubulare în cutii metalice cu sau fără rifluri de ebonită sau material plastic. Serii de capacități între 108 Ah și 1152 Ah	Fabrică și elemente cu plăci sinterizate pentru demaraj
U.R.S.S.	—	Elementele FJN de 8 și 15 Ah pentru lămpi de mină. Elemente de tracțiune TJN de 200... 500 Ah în cutii de oțel cu sau fără rifluri de ebonită sau material plastic	Tipurile IN de 22... 100 Ah au utilizări diferite
Alcalines Batteries Ltd	NIFE Britania	Plăci tubulare serii de capacități de 75 Ah la 900 Ah	În producția curentă s-au extins mult acumulatoarele Ni—Cd
Société Travail Electrique des Metaux (Ducelier Franța)	TEM	Plăci tubulare în serii complete	Fabrică și elemente cu plăci tubulare Ni—Cd în aceleași serii
Svenska Ackumulator AB Jungner	NIFE JUNGNER	Numai cu plăci casetate Seria TA cu capacități 60 Ah la 400 Ah	Se fabrică și acumulatoare pentru demaraj tot cu plăci casetate Seria AD între 77 și 175 Ah
Tudor — Belgia	Tudor	Seria T cu electrodul pozitiv tubular, pentru tracțiune Cu plăci pozitive și negative casetate Seria PN — staționare Seria PS — demaraj autoturisme Seria PD — Demaraj motoare Diesel	Se fabrică și acumulatoare pentru iluminatul trenurilor

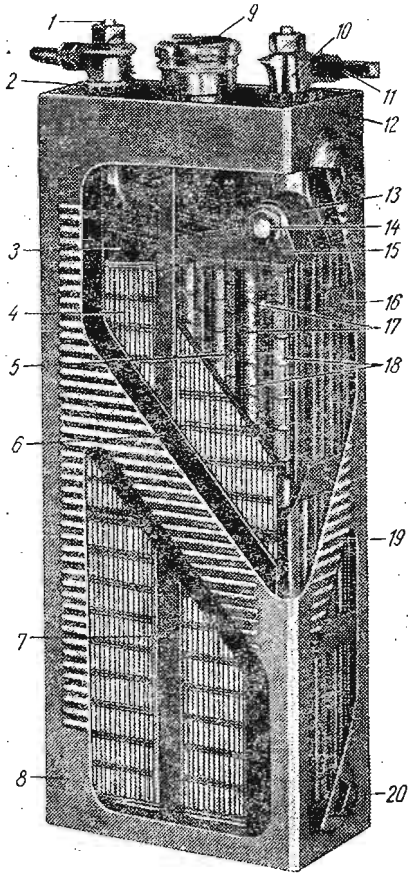


Fig. 1.94. Element Ni-Fe cu plăci pozitive tubulare și negative casetate (R.F.G.), în vas nervurat: *1* — borna negativă; *2* — inel de etanșare; *3* — grup negativ; *4* — placă negativă casetată; *5* — placă pozitivă; *6* — reper de izolare vas; *7* — vergea distanțier; *8* — vas de oțel nichelat; *9* — dop ventil; *10* — borna pozitivă; *11* — legătură de înseriere; *12* — capac metalic, sudat; *13* — rondele de asamblare grup; *14* — ax asamblare plăci; *15* — grup pozitiv; *16* — plăcuțe izolatoare; *17* — inele de întărire tuburi; *18* — tuburi cu masă activă pozitivă; *19* — ondulații de întărire vas; *20* — bosaje pentru fixarea elementului în cadrul modulului (bateriei).

Tabelul 1.64

Elemente Ni-Fe seria TJN

Tipul elementului	Dimensiunile [mm]				Masa [kg]	
	lățimea	lungimea	înălțimea		fără electrolit	totală
			fără borne	totală		
TJN 250	132		332	368	14,5	18,0
TJN 300	132		414	457	16,0	20,0
TJN 300 VM	95		—	561	13,0	18,0
TJN 350	155		494	537	21,0	27,0
TJN 400	129	167	524	561	19,5	24,0
TJN 450	155		519	567	20,5	27,3
TJN 500	155		524	561	23,0	30,0
TJN 550	157		599	647	24,0	33,0

Tabelul 1.65

Elemente Ni-Fe, seria JN

Tipul	Capacitatea C_6 [Ah]	Dimensiuni cu toleranțe de ± 2 mm [mm]			Masa [kg]	
		lungimea	lățimea	înălțimea totală (cu borne)	fără electrolit	totală
JN 22	22	105	32	213	1,41	1,73
JN 45	45	105	53	213	2,31	2,85
JN 60	60	128	45	349	3,88	4,78
JN 100	100	128	70	349	5,40	2,80

În R.F.G. se fabrică elemente Ni-Fe cu plăci pozitive tubulare sau casetate și cu plăci negative numai de tip casetat. Ele se utilizează în baterii staționare sau pentru tracțiune electrică.

În tabelul 1.66 s-au înscris caracteristicile unor astfel de elemente. Cifrele din coloana 1 indică valoarea capacității [Ah] în regim de 5 h.

Tabelul 1.66

Elemente Ni-Fe de fabricație R.F.G

Tipul elementului	Dimensiunile de gabarit [mm]			Masa [kg]	Observații
	lungimea	lățimea	înălțimea		
RA (E) 75 (H)	40	130	343	3,9	Cu plăci pozitive tubulare și negative casetate
RA (E) 150 (H)	66	130	343	6,4	
RA (E) 225 (H)	96	130	343	9,0	
RA (E) 300 (H)	125	130	355	12,3	
RA (E) 450 (H)	135	186	363	18,8	
RC (E) 225 (H)	66	130	485	9,9	
RC (E) 337 (H)	96	130	485	14,6	
RC (E) 450 (H)	125	130	485	18,4	
RC (E) 475 (H)	135	186	495	27,1	
TN (E) 98 (H)	69,5	130	280	4,5	Cu plăci pozitive și negative casetate
TN (E) 148 (H)	69,5	130	349	7,2	
TN (E) 200 (H)	96,5	130	349	9,4	
TN (E) 258 (H)	125,0	130	349	12,1	
TN (E) 415 (H)	135,0	186	349	18,0	

Figura 1.94 reprezintă un element Ni-Fe, de fabricație R.F.G., în cutie metalică nervurată și cu proeminențe de fixare în baterie. Elementul are plăci pozitive tubulare și negative casetate.

Fabricația SAFT — Franța are o gamă largă de acumulatoare Ni-Fe cu toate variantele de plăci: tubulare, casetate și negative sinterizate. Vasele sînt din oțel nichelat cu sau fără acoperire izolatoare și de material plastic. Seria M (vezi tabelul 1.67) se realizează în variantele: cu elemente mijlocii (MP); cu elemente înalte (MPA și MT), cu elemente foarte înalte (MTA și MV). Fiecare dintre aceste variante se poate realiza cu rezerva mare de electrolit, această construcție fiind caracterizată prin litera H (MPH, MTH etc).

Tabelul 1.67

Caracteristicile elementelor de tracțiune Fe-Ni, seria M (SAFT)

Tipul	C_5 [Ah]	Nr. borne de polaritate	Dimensiunile [mm]			Masa [kg]			
						fără electrolit		cu electrolit	
			L^{+1}	e^{+1}	H^{+1}	element riflat	element ebonitat	solid	lichid
MP 5	200	1	143	80	380	8,5	9,0	0,56	1,85
MP 6	240	1	143	92	380	9,5	10,5	0,65	2,16
MP 7	280	1	143	104	380	11,0	12,0	0,75	2,48
MP 8	320	1	143	116	380	12,5	13,5	0,84	2,80
MP 9	360	1	143	128	380	14,0	15,0	0,94	3,12
MP 10	400	2	143	141	380	15,5	16,5	1,04	3,44
MP 11	440	2	143	153	380	17,0	18,0	1,13	3,75
MP 12	480	2	143	165	380	18,5	19,5	1,23	4,07
MP 13	520	2	143	177	380	19,5	20,5	1,33	4,39
MP 14	560	2	143	189	380	21,0	22,0	1,42	4,71
MP 15	600	2	143	202	380	22,5	23,5	1,52	5,03
MP 16	640	2	143	214	380	24,0	25,0	1,61	5,34
MPA 5	270	1	143	80	466	11,0	11,5	0,69	2,28
MPA 6	324	1	143	92	466	12,5	13,5	0,82	2,72
MPA 7	378	1	143	104	466	14,5	15,5	0,96	3,17
MPA 8	432	1	143	116	466	16,5	17,5	1,09	3,62
MPA 9	486	1	143	128	466	18,0	19,5	1,23	4,06
MPA 10	540	2	143	141	466	20,0	21,5	1,36	4,51
MPA 11	594	2	144	154	466	22,0	23,5	1,50	4,95
MPA 12	648	2	144	166	466	24,0	25,5	1,63	5,40
MPA 13	702	2	144	178	466	25,5	27,5	1,76	5,84
MPA 14	756	2	144	190	466	27,5	29,5	1,90	6,29
MPA 15	810	2	144	203	466	29,5	31,5	2,03	6,73
MPA 16	864	2	144	215	466	31,5	33,5	2,17	7,18
MT 5	300	1	143	80	496	12,0	13,0	0,73	2,44
MT 6	360	1	143	92	496	14,0	15,0	0,88	2,93
MT 7	420	1	143	104	496	16,0	17,0	1,03	3,42
MT 8	480	2	143	116	496	18,0	19,0	1,18	3,91
MT 9	540	2	143	128	496	20,0	21,5	1,33	4,40
MT 10	600	2	143	141	496	22,0	23,5	1,48	4,89
MT 11	660	2	144	154	496	24,0	26,0	1,63	5,38
MT 12	720	2	144	166	496	26,0	28,0	1,77	5,87
MT 13	780	2	144	178	496	28,0	30,0	1,92	6,36
MT 14	840	2	144	190	496	30,0	32,0	2,07	6,85
MT 15	900	2	144	203	496	32,0	35,0	2,22	7,34
MT 16	960	2	144	215	496	34,0	37,0	2,37	7,83
MTA 5	370	1	143	80	582	14,0	15,0	0,86	2,84
MTA 6	444	1	143	92	582	16,5	18,0	1,03	3,42
MTA 7	518	1	143	104	582	19,0	20,5	1,20	3,99
MTA 8	592	2	143	116	582	21,5	23,5	1,38	4,56
MTA 9	666	2	143	128	582	24,0	26,0	1,55	5,14
MTA 10	740	2	143	141	582	26,5	29,0	1,73	5,71
MTA 11	814	2	144	154	582	29,0	31,5	1,90	6,29
MTA 12	888	2	144	166	582	31,5	34,0	2,07	6,86
MTA 13	962	2	144	178	582	34,0	37,0	2,25	7,44
MTA 14	1036	2	144	190	582	36,5	39,5	2,42	8,01
MTA 15	1110	2	144	203	582	39,5	42,5	2,60	8,59
MTA 16	1184	2	144	215	582	42,0	45,0	2,77	9,16
MU 5	400	1	143	80	612	15,5	16,5	0,90	2,99
MU 6	480	1	143	92	612	18,0	19,0	1,09	3,60
MU 7	560	1	143	104	612	20,5	22,0	1,27	4,20
MU 8	640	2	143	116	612	23,5	25,0	1,45	4,80
MU 9	720	2	143	128	612	26,0	28,0	1,63	5,41

Tabelul 1.67 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MU 10	800	2	143	141	612	28,5	31,0	1,82	6,01
MU 11	880	2	144	154	612	31,5	34,0	2,00	6,62
MU 12	960	2	144	166	612	34,5	37,0	2,18	7,22
MU 13	1040	2	144	178	612	37,5	40,0	2,30	7,82
MU 14	1120	2	144	190	612	40,0	43,0	2,55	8,43
MU 15	1200	2	144	203	612	43,0	46,0	2,73	9,03
MU 16	1280	2	144	215	612	46,0	49,0	2,92	9,64

Observație: Cifrele din coloana 1 (atașate simbolului de tip) indică numărul de plăci pozitive pe e.ement.

1.4.3. ACUMULATOARE Ag-Zn

Sistemul Ag-Zn are o istorie ceva mai lungă decît a celorlalte sisteme. Argintul și zincul ca materiale active pentru electrozi au fost folosite de Volta în celebra sa pilă „coroană de cupe" (înainte de 1800). Înainte de anul 1890, William Grove este primul care folosește electrolitul alcalin asociat cu electrodul de zinc, iar în continuare R.W. Bunsen și I. Poggendorff realizează pile cu o forță electromotoare de aproape 2 V. Toate aceste încercări sînt însă realizări de elemente primare care nu se pot impune, întrucît angajează materiale scumpe pentru un singur ciclu de exploatare. Felix Lalande și G. Chaperon își propun realizarea unui element secundar de tip alcalin cu electrod negativ de zinc și oxid de cupru ca material activ pentru catod. Hidroxidul de sodiu sau de potasiu în soluție apoasă constituie electrolitul elementului respectiv (1881—1884). Elementul Lalande-Chaperon a rămas în continuare o pilă primară nereconvertibilă.

Primul și cel mai important pas în realizarea unui acumulator cu electrod de argint este marcat de suedezul W. Jungner. Înainte de anul 1900 el realizează un acumulator cu electrozi argint-cupru. Experimental, cu acest acumulator se obține o energie specifică de 40 Wh/kg. Tot Jungner înlocuiește anodul de zinc cu cadmiu și obține primul acumulator oxid de argint-cadmiu pe care-l testează în 1900. El prevede acestui acumulator, în anumite aplicații, un viitor strălucitor. Totuși acumulatorul Ag-Cd nu se impune de la început din cauza numărului redus de cicluri funcționale și aceasta se datorește argintului coloidal din mediul alcalin, transferat la anod prin membrana separatoare utilizată la vremea respectivă.

În 1927 F. Jirsa încearcă cuplul de electrozi argint-fier, în hidrodix de sodiu. Și în acest cuplu se constată o pierdere progresivă a capacității plăcii pozitive din cauza paroxidului de argint coloidal care se precipită pe anod. Pînă la această dată nu s-a pus problema utilizării unei membrane separatoare nepenetrante pentru argintul coloidal.

Profesorul Henri André se preocupă de cuplul argint-zinc încă din 1920 și el are meritul de a descoperi că viciul tuturor realizărilor anterioare îl constitue membrana separatoare necorespunzătoare. Într-o publicație a sa, din 1941, el precizează că numărul de cicluri funcționale la acumulatorul ar-

gint-zinc poate fi substanțial mărit prin utilizarea unei membrane separatoare semipermeabile adecvate alcalinității electrolitului. În acest fel se împiedică migrarea argintului la anod și formarea dendritelor de zinc de la anod spre catod, care provoacă scurtcircuite. Datorită acestei importante descoperiri H. André este considerat unul din autorii acumulatorului argint-zinc în forma și cu performanțele actuale.

1.4.3.1. REACȚIA DE BAZĂ. TRANSFORMĂRI ENERGETICE

a) La anod

În ultimii 15—20 ani reacțiile anodice la cuplul Ag-Zn au făcut obiectul unor cercetări susținute fără să se ajungă la un consens de păreri nici asupra mecanismului, nici asupra produselor de reacție. În principal s-a căzut de acord că în procesul de descărcare se regăsesc mai multe trepte.

— În prima etapă zincul se oxidează formînd ZnO sau $Zn(OH)_2$, în formă solidă, respectiv:

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^- \qquad (1.80)$$

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^- \qquad (1.81)$$

— Acești compuși solizi sînt dizolvați de electrolit, rezultînd zincați:

$$ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} \qquad (1.82)$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} \qquad (1.83)$$

Cînd electrolitul nu mai poate dizolva compușii de reacție, pe anod se depune un strat fin de ZnO sau de $Zn(OH)_2$ pasivîndu-l. În acest moment încetează reacția.

b) La catod

În procesul de oxidare, la încărcare, argintul poate fi monovalent, rezultînd Ag_2O sau divalent sub formă de AgO, Ag_2O_2 sau Ag_4O_4 și reacțiile de descărcare se pot scrie:

$$Ag_2O_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ag_2O + 2OH^- \qquad (1.84)$$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2OH^- \qquad (1.85)$$

Reacția globală poate fi de forma:

$$Ag_2O_2 + Zn + H_2O \rightleftarrows Ag_2O + Zn(OH)_2 \qquad (1.86)$$

$$Ag_2O + Zn + H_2O \rightleftarrows 2Ag + Zn(OH)_2 \qquad (1.87)$$

Reacția completă, pornind de la argintul divalent, rezultă din însumarea celor două reacții parțiale:

$$Ag_2O_2 + 2\,Zn + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,Ag + 2\,Zn(OH)_2 \qquad (1.88)$$

Compusul $Zn(OH)_2$ este o formă stabilă la temperatura ambiantă, la temperaturi înalte forma stabilă este ZnO, din reacția:

$$Ag_2O_2 + 2Zn + 2H_2O \rightleftarrows 2Ag + 2\,ZnO + 2H_2O \qquad (1.89)$$

Descărcarea electrodului de argint se desfășoară în două trepte de potențial, iar potențialul electrodului de zinc este dat de natura compusului de oxidare ce se depune pe suprafața lui. Hidroxidul de zinc cristalizat (rombic) este cel mai stabil, în timp ce sub forma sa amorfă este cel mai puțin stabil și se dizolvă pînă la saturarea electrolitului. La temperaturi înalte compusul de reacție sub formă inactivă este ZnO.

În funcție de desfășurarea reacției în sistemul Ag-Zn se obțin potențialele standard din tabelul 1.68.

Tabelul 1.68

Potențialele standard (E^0) pentru sistemul Ag-Zn

Potențialul [V]	Compusul de descărcare la anod		
	$Zn(OH)_2$ (amorf)	$Zn(OH)_2$ (cristalin)	ZnO (inactiv)
Anodic (Zn)	−1,221	−1,249	−1,260
Catodic: superior (Ag_2O_2)	+0,607	+0,607	+0,607
inferior (Ag_2O)	+0,345	+0,345	+0,345
Sistemul Ag-Zn			
— superior	1,828	1,856	1,867
— inferior	1,566	1,594	1,605

Variația potențialului standard cu temperatura (coeficientul termic), este diferită, pentru zinc în funcție de produsul stabil de reacție, iar pentru argint în funcție de nivelul de potențial (valența argintului față de oxigen). Coeficienții termici au fost trecuți în tabelul 1.69.

Se precizase că palierul superior la acest sistem este relativ scurt, în comparație cu cel inferior, iar la descărcări rapide practic inexistent. Cum acumulatoarele argint-zinc se folosesc cu precădere în descărcări rapide vom considera potențialul sistemului, cel al palierului inferior.

Tabelul 1.69

Variația potențialului cu temperatura

Coeficientul termic [V/°C]	Produsul stabil de reacție la anod	
	$Zn(OH)_2$ cristalin	ZnO inactiv
Pentru anod	$-1{,}001 \times 10^{-3}$	$-1{,}161 \times 10^{-3}$
Pentru catod:		
— palierul Ag_2O_2	$-1{,}117 \times 10^{-3}$	$-1{,}117 \times 10^{-3}$
— palierul Ag_2O	$-1{,}337 \times 10^{-3}$	$-1{,}337 \times 10^{-3}$
Pentru sistemul Ag-Zn		
— palierul înalt AgO	$-0{,}116 \times 10^{-3}$	$+0{,}044 \times 10^{-3}$
— palierul inferior (Ag_2O)	$-0{,}336 \times 10^{-3}$	$-0{,}176 \times 10^{-3}$

Necesarul stoichiometric de masă activă, pentru reacția globală este:

$$Ag_2O_2 + 2Zn + 2H_2O \longrightarrow 4 \cdot 96484 \text{ 4s} = 4 \cdot 26{,}8 \text{ Ah},$$

$$247{,}736 \text{ g} + 130{,}740 \text{ g} + 36 \text{ g} = 414{,}476 \text{ g}.$$

Consumul pentru 1 Ah (prin împărțire cu 4 × 26,8 Ah) este:

$$2{,}31 + 1{,}22 + 0{,}34 = 3{,}87.$$

Energia specifică a sistemului, calculată în raport de cele două tensiuni de prag și compușii stabili de la anod este trecută în tabelul 1.70.

Tabelul 1.70

Energia specifică a sistemului Ag-Zn

Palierul de tensiune	Produsul stabil de reacție la anod			
	$Zn(OH)_2$-cristalin		ZnO-inactiv	
	[Wh/g]	[Wh/kg]	[Wh/g]	[Wh/kg]
Superior	0.479	479	0,482	482
Inferior	0,261	261	0,274	274

Energia teoretică specifică a sistemului este de peste două ori mai mare decît a celorlalte sisteme. În realizările practice, ca și la celelalate sisteme intervine masa reperelor auxiliare, și valoarea energiei specifice pe element variază între 70 și 130 Wh/kg, valori de 2—5 ori mai mari decît cele obținute la celelalte cupluri electrochimice.

1.4.3.2. PARAMETRI SPECIFICI

- **Tensiunea.**

În circuit deschis tensiunea la borne pentru un element complet încărcat are valoarea palierului superior, respectiv 1,86 V. La descărcare tensiunea variază cu regimul de descărcare și cu profunzimea descărcării. Pentru un regim de 10 h, pînă la o descărcare de 20% din valoarea capacității nominale, tensiunea are valoarea constantă de aproximativ 1,8 V/element. La descărcări mai profunde tensiunea scade și la aproximativ 30% din valoarea capacității se apropie de palierul de 1,55 V/element care se păstrează pînă la o descărcare de aproximativ 95% din valoarea capacității, după care scade rapid spre 1 V/element la descărcarea completă. În regim de 1 h palierul superior este aproape inexistent, tensiunea scade rapid spre 1,5 V/element și se păstrează constantă pînă la o profunzime a descărcării de 85% din valoarea capacității, după care descrește spre 1 V/element, valoarea realizată la profunzimea de 90% din capacitatea nominală a elementului.

Variația tensiunii în funcție de regimul de descărcare depinde în mare măsură de construcția specifică a elementului respectiv:

— elementele de construcție normală (N) au o rezistență internă, datorită grosimii electrozilor și membranelorseparatoare, mai mare, aceste elemente sînt concepute pentru regimuri joase.

— elementele cu rezistență internă mai redusă, destinate unor regimuri rapide (R) au paliere de tensiune mai ridicate la același regim de descărcare, iar elementele concepute pentru regimuri foarte înalte, respectiv ultrarapide (UR), au valori de palier și mai ridicate.

În tabelul 1.71, s-au înscris valorile palierului de tensiune, la o descărcare de 50% din capacitățile unui element de construcție normală, respectiv de construcție ultrarapidă, în diferite regimuri de descărcare.

Tabelul 1.71

Tensiunea de palier pentru elementele Ag-Zn la o descărcare de 50%

Regimul de descărcare	Elementul de construcție normală *N*		Element UR	
	Tensiunea de palier [V]	Capacitate disponibilă din cea nominală [%]	Tensiunea de palier [V]	Capacitate disponibilă din cea nominală [%]
10 h	1,5	100	1,56	140
1 h	1,4	90	1,50	125
20 min	—	—	1,40	100
10 min	—	—	1,35	85

Se subliniază faptul că și la regimuri ultrarapide palierul de tensiune constantă se extinde aproape pe toată durata descărcării. Aceasta se datorește diminuării rezistenței interne pe măsură ce oxidul de argint este redus la argint metalic, anulînd efectul negativ al polarizării.

Variația tensiunii cu temperatura rezultă din tabelul 1.69. Tensiunea nu se modifică mult cu temperatura în limitele: — 20° C + 20° C. Prin scăderea temperaturii de la + 25° C, în limitele specificate tensiunea se reduce cu 0,05 pînă la 0,1 V/element.

Valoarea tensiunii variază nesemnificativ cu concentrația electrolitului. Din rațiuni legate de durata de viață, concentrația electrolitului variază între 30% (pentru elemente noi) și 45% pentru elemente vechi.

• **Rezistența internă.** Rezistența internă a elementelor Ag-Zn este foarte mică în special la elementele UR, care au electrozi și membrane separatoare de grosime mică. Numărul electrozilor fiind mare și suprafața desfășurată este mare și rezistența totală pe element este invers proporțională cu capacitatea, respectiv cu suprafața activă a electrozilor.

Valoarea rezistenței interne este comparabilă cu cea a elementelor Ni-Cd cu plăci sinterizate foliacee. Pentru o capacitate de 1 Ah, rezistența internă are o valoare cuprinsă între 0,03 și 0,05 Ω. Pentru capacități superioare (C) rezistența internă are valoarea $(0{,}03 \ldots 0{,}05)/C$, [Ω], respectiv $Ri \times C = (0{,}03 \ldots 0{,}05$ [Ω].

Rezistența internă este mai mare la elementele de regimuri joase, ea crește cu grosimea plăcilor electrod și cu a membranelor separatoare.

Rezistența internă scade cu temperatura, respectiv ea crește cu cît temperatura este mai joasă. În tabelul 1.72 s-a înscris variația rezistenței cu tem-

Tabelul 1.72

Variația rezistenței interne cu temperatura la acumulatoarele Ag-Zn

Tipul constructiv	Valoarea rezistenței interne [%]				
	25°C	20°C	0°C	−20°C	−40°C
Element N	100	96	85	45	15
Element R	100	98	96	80	28
Element UR	100	100	99	96	50

peratura pentru acumulatoarele UR, R și N, care la 25° C au valoarea de referință a rezistenței interne (regimul de descărcare de 1h).

Starea de încărcare este, de asemenea, un factor important pentru rezistența internă. Contrar situației întîlnite la alte sisteme, la Ag-Zn în stare de încărcare completă rezistența internă este mai mare decît în stare parțial descărcată, datorită faptului că argintul metalic ce apare la descărcarea catodului reduce sensibil rezistența acestuia.

• **Capacitatea.** Elementele Ag-Zn au o capacitate dependentă de tipul constructiv (N, R, sau UR) și în cadrul fiecărui tip capacitatea depinde de regimul de descărcare. Se constată însă că în regimurile foarte rapide (vezi tabelul 1.71) capacitatea disponibilă este apropiată de cea nominală (în regim de 10 minute acumulatorul debitează 85% din valoarea nominală a capacității). În aceast regim este mult mai apropiat de cuplul Ni-Cd cu plăci sinterizate și indicat pentru regimuri de putere.

În cadrul acestui cuplu electrochimic nu se urmărește realizarea unor elemente capacitive, din următoarele rațiuni:

— elementul capacitiv necesită electrozi groși cu un mare consum de material; argintul, metal prețios, este dirijat în economie și utilizarea sa în acest scop ar reprezenta o risipă cu atît mai mult cu cît alte sisteme cu costuri de fabricație mult mai reduse au o durată cu un ordin sau două de mărime mai ridicată.

— elementele de capacitate au în cuplul Ni-Fe și mai ales Ni-Cd, elemente omoloage mai economice, mai fiabile și cu durată funcțională mult superioară.

Acumulatorul Ag-Zn este solicitat, mai ales pentru acoperirea unor domenii speciale, în primul rînd pentru energia și puterea sa specifică mult mai mare decît cea realizată cu alte cupluri. De aceea, acumulatorul de regim înalt și foarte înalt, cu capacitate relativ redusă, este specific acestui sistem. Regimuri de 5 . . . 10 mintue, respectiv de ordinul a (50 — 100), C_{10}, pun în valoare peste 80% din capacitate. Practic, mărimea curenților este limitată numai de încălzire. La aceste intensități de curent temperatura interioară ajunge la (80 — 100)° C și afectează integritatea membranelor separatoare, etanșarea și chiar vasul elementului cînd aceasta este din material plastic.

În figura 1.95 sînt redate curbele de descărcare în diferite regimuri, la temperatura de 20°C.

Dacă valoarea capacității nu variază sensibil cu mărimea solicitării, ea este mult influențată de temperatură. În figura 1.96 s-a reprezentat dependența capacității de temperatură pentru un element de solicitare redusă ($C0{,}1 \times C_{10}$).

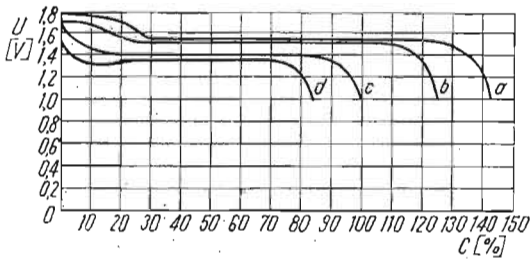


Fig. 1.95. Curbele de descărcare pentru un element Ag-Zn, ultrarapid (UR) în diferite regimuri:
a — regim de 10 h; *b* — regim de 1 h; *c* — regim de 20 min.; *d* — regim de 10 min.

Atît în figura 1.95 cît și în figura 1.96, iese în evidență palierul inferior de tensiune constantă. Această calitate a sistemului este foarte apreciată în multe utilizări. De aceea, după încărcarea completă elementul se descarcă parțial, pînă la tensiunea de palier inferior, care rămîne apoi constantă pentru toată durata utilizării lui.

• **Randamentul.** Randamentul acumulatoarelor Ag-Zn exprimat în raportul dintre amper-ore debitate la descărcare și cele consumate la o încărcare deplină este mare. La un factor de încărcare 1,1 C (respectiv 110%) rezultă o încărcare deplină (capacitatea 100%) și randamentul este:

$$\frac{100}{110} \cdot 100 = 91\%.$$

Datorită faptului că la încărcare valoarea medie a tensiunii este de 1,86 V/element, iar la descărcare 1,5 V/element, randamentul energetic este sensibil mai redus, chiar și în regimuri ușoare ($I = 0{,}1\ C_{10}$), adică:

$$91 \frac{1{,}5}{1{,}86} = 73\%.$$

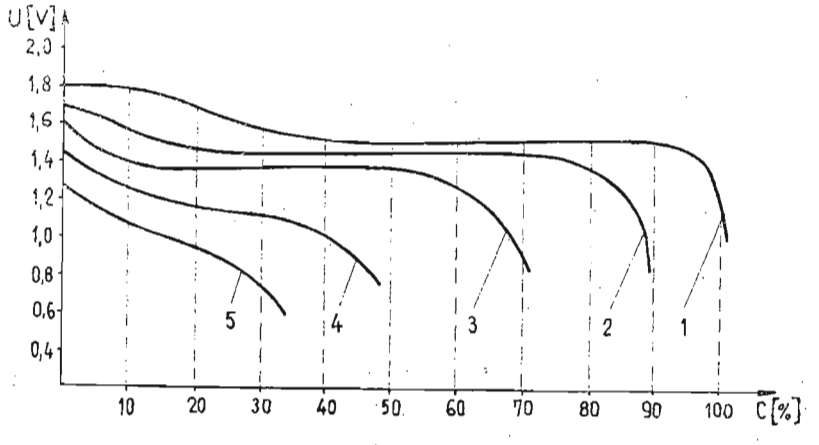


Fig. 1.96. Dependența capacității de temperatură la descărcare cu $I = 0{,}1\ C_{10}$:
1 — descărcare la 20°C; *2* — descărcare la 0°C; *3* — descărcare la — 20°C; *4* — descărcare la — 30°C; *5* — descărcare la — 40°C.

Pentru regimuri mai rapide ($I = C_{10}$), tensiunea medie are valori cuprinse între 1,4 și 1,45 V/element, iar randamentul energetic valori cuprinse între 68% și 71%.

La temperaturi joase și randamentul capacitiv și cu atît mai mult cel energetic, are valori mult mai reduse. Acestea depind de temperatură și regimul de descărcare.

• **Autodescărcarea.** Ca și celelalte cupluri electrochimice, un acumulator Ag-Zn conservat în stare încărcată își pierde o parte din cantitatea de electricitate înmagazinată, iar pierderea este cu atît mai mare cu cît durata de depozitare este mai lungă.

Această autodescărcare se datorește în primul rînd instabilității electrochimice a electrozilor, în special la nivelul de contact cu electrolitul, impuritățile din masa activă și mai ales cele din electrolit contribuie și ele la pierderea inactivă de capacitate. În comparație însă cu celelalte sisteme, autodescărcarea este mică și acumulatoarul Ag-Zn poate fi păstrat, în stare încărcată, multe luni.

Deși argintul divalent nu este deplin stabil, iar cel monovalent are tendință să se dizolve în electrolitul alcalin, autodescărcarea la acest electrod este mică. Pierderile mai mari sînt la electrodul negativ. Zincul pur, în electrolit alcalin, este termodinamic instabil. În contact cu electrolitul apar compuși de reacție și se degajează hidrogen. Acest fenomen se reduce sensibil dacă se folosește un electrolit mai concentrat (40—45%) și dacă în masa activă a electrodului de zinc se adaugă HgO în proporție de 2—4%. Contactul cu atmosfera contribuie, de asemenea, la autodescărcarea anodului și de aceea se impune ca și la elementele cu ventil, să se realizeze o izolare completă de contactul cu mediul exterior. Temperatura influențează, de asemenea, autodescărcarea. Temperatura optimă de depozitare se consideră a fi — 5° C ... 0° C.

Separatorul joacă un rol de seamă în pierderea capacității. Separatorul multistrat, separatorul anorganic rigid sau flexibil, membranele semipermeabile și alte membrane speciale, împiedică trecerea argintului coloidal sau formarea dendritelor de zinc și prin aceasta micșorează autodescărcarea și mărește mult durata de viață.

Din considerentele de mai sus reiese că autodescărcarea la acest cuplu electrochimic, deși redusă, depinde foarte mult de calitatea fabricației și de tipul de acumulator. Acumulatoarele de regimuri înalte, cu electrozi și folii separatoare foarte subțiri, au o autodescărcare mai pronunțată: (15 — 20)% pe lună; acumulatoarele de regimuri ușoare și moderate au valori mai reduse: (5 — 10)%.

Fabricațiile de vîrf, care și-au asimilat membrane separatoare optimizate, folosesc materii de puritate ridicată și o etanșare bună, asigură valori mult mai reduse pentru autodescărcare: în prospectele comerciale Yardnay Electric Corporation oferă acumulatoare cu o autodescărcare de 15% pe an, la temperatura ambiantă.

• **Durata funcțională.** Sistemul Ag-Zn are două mari neajunsuri: costurile ridicate și durata funcțională redusă, mult mai redusă decît a celorlalte sisteme industriale, comercializate.

Evaluată în cicluri, durata fuacțională a acumulatoarelor rapide și ultrarapide, supuse la descărcări profunde, este de 40 — 60, acumulatorarele de

regimuri ușoare durează 100 — 150 cicluri. Factorii care contribuie la aceasta sînt:

— solubilitatea masei active în electrolitul alcalin, în special în soluții de KOH de concentrație redusă;

— instabilitatea membranei separatoare în soluții concentrate de KOH, în prezența zincaților și a oxidului de argint coloidal, care trece în soluție, străbate separatorul și se depune, superficial, pe anod;

— perforarea membranei separatoare de creșterile dendritice ale zincului în timpul încărcării și mai ales supraîncărcării;

— temperatura ridicată provocată de efectul Joule la descărcarea elementelor R și UR accelerează degradarea membranelor de separare.

Cercetări legate de îmbunătățirea electrozilor și de asimilarea unor membrane cu calități chimice și mecanice superioare au permis realizarea unor elemente cu durată de viață mai mare. Fără ca să fi realizat relații cantitative între durata de viață și diferiți factori care contribuie la creșterea ei, din cercetări rezultă următoarele:

— creșterea ponderii electrodului de zinc, față de cel de argint, contribuie la mărirea numărului de cicluri funcționale; excesul de zinc, față de necesarul stoichiometric, constituie rezervă disponibilă pentru suplimentarea numărului de cicluri. Raportul optim pare a fi 2:1;

— durata de viață se îmbunătățește aproape linear cu creșterea densității electrolitului, pînă la 45%, deși concentrația optimă, inițială, este de 30%;

— conținutul prea ridicat de mercur în masa activă a electrodului de zinc reduce autodescărcarea, dar micșorează și durata numărului de cicluri funcționale; un procent de 1,5—2% este suficient pentru limitarea autodescărcării, fără să afecteze prea mult viața acumulatorului;

— temperatura joacă un rol important în viața acestor acumulatoare; durata de viață descrește pe măsură ce temperatura scade sub 20° C și crește cu creșterea temperaturii peste această valoare, atingîndu-se un maxim între 35 și 45° C;

— profunzimea descărcărilor contribuie mult la reducerea ciclurilor funcționale; la descărcări profunde zincul se dizolvă în electrolit, iar la încărcare, particulele mari de zinc cresc în detrimentul celor mici și la aceeași cantitate de zinc din anod suprafața descrește, antrenînd o diminuare corespunzătoare a capacității.

În tabelul 1.73 s-a înscris numărul de cicluri funcționale pentru un acumulator de 25 Ah, în funcție de profunzimea descărcărilor. Plăcile negative au ca liant un procent de 2% alcool polivinilic.

Tabelul 1.73

Numărul de cicluri funcționale și capacitatea totală furnizată în funcție de profunzimea descărcărilor

Profunzimea descărcărilor [%]	Numărul de cicluri	Capacitatea furnizată [Ah]	
		total	$n \times c$
25	1000 — 1300	7200	288×25
40	300 — 400	3500	140×25
60	60 — 100	1200	48×25
75	30 — 50	750	30×25

Rezultă deci că un acumulator Ag-Zn este mult mai eficient utilizat în descărcări cu profunzimi sub 30%, respectiv în acumulatoare de demaraj pentru aviație și alte motoare speciale cu vîrfuri de putere mare, la greutate redusă. În asemenea solicitări nu se angajează pe ciclu mai mult de 25% din capacitate și durata funcțională în cicluri și ani de utilizare crește.

1.4.3.3. DOMENII DE UTILIZARE ȘI CONSTRUCȚII SPECIFICE

Acumulatoare cu ventil

Energia specifică, și în special puterea specifică mare, fac ca aceste acumulatoare să fie indicate pentru domenii speciale, unde costurile de fabricație nu sînt prohibitive și masa fiecărei componente din ansamblul utilajului trebuie să fie cît mai redusă. Aviația militară, sculele speciale cu putere de antrenare ridicată, aparatura miniaturizată cu componente electronice ș.a. au nevoie de surse autonome ușoare și de mare fiabilitate.

Acumulatoarele de acest gen au capacități cuprinse între 0,1 și 300 Ah și cele mai multe dintre ele sînt de tipul UR. Diferențele constructive între acumulatoarele normale (N) care sînt solicitate în regimuri joase și cele de construcție rapidă (R) sau ultrarapidă (UR), solicitate în regimuri medii și înalte, nu constă numai în grosimea și numărul plăcilor electrod ci și în porozitatea acestora. Pentru plăcile de solicitare joasă porozitatea este (35 — 45)%, iar pentru cele de regimuri înalte ea are valori (de 80 — 90)%. În tehnologiile moderne și în special pentru acumulatoarele de înalte performanțe, clasicul electrod pastat sau presat a fost înlocuit cu electrozii foliacei obținuți prin electrodepunere sau prin extruderea unui amestec de masă activă cu rășină (anodul) sau prin sinterizarea amestecului activ cu o masă termoplastă care se arde și asigură porozitatea dorită (catodul). Ansamblul de electrozi foliacei separați de membrane multistrat constituie elementul activ de conversie electrochimică, și acesta se introduce, fără joc, în vasul elementului, realizat din material plastic cu rezistență mecanică și chimică adecvată solicitărilor.

Elementele se livrează în stare uscat încărcată, încărcată cu electrolit sau uscat descărcată. În această variantă, mai puțin recomandată, electrozii sînt mai fragili, iar la transport și manevrări pot apărea defecte.

Utilizarea acumulatorului Ag-Zn se face în baterii de tensiune corespunzătoare echipamentului deservit. Containerul bateriei este din oțel inoxidabil, cînd greutatea nu este strict limitată, sau din material plastic cu rezistență mare de impact, respectiv din magneziu, cînd masa ansamblului trebuie să se încadreze în limite strict impuse.

În tabelul 1.74 s-au înscris fabricațiile cele mai cunoscute de acumulatoare Ag-Zn, seria de capacități și tipul funcțional.

În tabelul 1.75 s-au înscris elementele de fabricație Yardney, de regimuri joase (LR) și înalte (HR), cu parametrii electrici (capacitate și tensiune medie) și fizici (dimensiuni de gabarit și greutăți), precum și energia specifică, raportată la masă (Wh/kg) și la volum (Wh/dm ^{3}).

De remarcat că la elementele de regim înalt energia specifică raportată la masă și volum este mare, cu toate că la calculul energiei s-a luat capacitatea în regim de 1 h (C_1). Energia specifică pentru ansamblul de elemente în baterii

Tabelul 1.74

Fabricații de acumulatoare Ag-Zn

Producătorul	Emblema	Fabricația				Observații
		Simbolul	Domeniul de capacități [Ah]	Materialul pentru vasul elementului	Tipul funcțional	
Yardnei Electric Corporation-S.U.A.	Yardnei Silvercel	HR LR	0,1—135 0,5—300	nylon sau alt plastic corespunzător	High-rate Low-rate	
ESB Incorporated Exide — S.U.A.	ESB Exide	S	2,5—200	polistiren sau nylon	High-rate	
Eagle-Picher industries Inc. — S.U.A.	Eagle-Picher	A485—585	0,6— 17	polistiren	High-rate	Regim nominal de 3 min.
		A1485-1585	0,8— 44	polistiren	Medium-rate	Regim nominal de 10 minute
		A2485-2585	1,0— 80	polistiren	Low-rate	Regim nominal de 4 h
Andyar—Franța	Andyar	AD AN ANL	1,0—160 5,0—120 15,0— 50	plastic plastic plastic	High-rate Medium-rate Low-rate	
Gral-National Batteries Inc. S.U.A.	Silver-Pac	SZR ... H	1,0—150	plastic cu rezistență mare la impact	High-rate Low-rate	
Electrochimica Corp. S.U.A.	ELCA	S	2,0—100	plastic		
Venner Accumulators Ltd. —Anglia	Venner	S	0,75— 40	plastic	Regimuri standard	

este mai redusă cu 10 . . . 40%, în funcție de natura materialului din care s-a executat containerul bateriei și greutatea accesoriilor.

Acumulatoare în construcție etanșă

Datorită energiei și puterii specifice mai mari decît ale celorlalte acumulatoare din fabricațiile curente, acumulatoarele Ag-Zn au fost utilizate cu succes în aplicații spațiale, în aparatura electronică portabilă și în numeroase alte domenii speciale. Pentru unele din aceste utilizări se solicită însă acumulatoare etanșe.

Tabelul 1.75

Caracteristicile elementelor cu venitul, de faricație Yardnei (S.U.A.)

Tipul de element	C nomin. [Ah]	Tensiune medie [V]	Dimensiunile de gabarit [mm] ± 0,1 mm			Masa [g]	Energia specifică		Observ.
			lungimea	lățimea	înălțimea		[Wh/kg]	[Wh/dm³]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LR-0,5	0,5	1,50	14	27	40	23	32,6	49,6	Capacitatea nominală este C_{10}
LR-1	1	1,50	14	27	51	31	48,4	77,8	
LR-2	2	1,52	15	44	64	65	46,8	72,0	
LR-3	3	1,50	15	44	73	85	52,9	93,4	
LR-4	4	1,53	15	44	85	102	60,0	109,1	
LR-5	5	1,52	20	53	74	128	59,4	96,9	
LR-10	10	1,50	19	60	122	232	64,7	107,9	
LR-20	20	1,50	44	52	111	397	75,6	118,1	
LR-40	40	1,52	25	83	180	652	93,3	162,8	
LR-60	60	1,52	60	69	114	822	110,9	193,2	
LR-70	70	1,50	36	92	159	1134	92,6	199,4	
LR-85	100	1,53	46	71	240	1758	87,0	195,2	
LR-100	100	1,51	71	87	122	1247	121,1	200,4	
LR-200	200	1,50	33	149	287	2892	103,7	212,6	
LR-300	300	1,50	45	106	444	4253	105,8	212,5	
HR.01	0,1	1,45	6	16	35	5	29,0	43,2	Capacitatea nominală este C_1
HR.02	0,2	1,48	6	16	49	7	42,3	62,9	
HR.05	0,5	1,50	14	27	40	23	32,6	49,6	
HR.1	1	1,50	14	27	51	31	48,4	77,8	
HR.1,5	1,5	1,50	14	27	59	40	56,3	100,9	
HR.2	2	1,51	15	44	65	68	44,4	70,4	
HR.3	3	1,50	15	44	73	91	49,5	104,9	
HR.4	4	1,50	15	44	85	105	57,1	107,0	
HR.5	5	1,42	20	53	74	130	54,6	90,5	
HR.10	10	1,44	19	60	122	232	62,1	103,5	
HR.15	15	1,48	20	59	125	284	78,2	150,5	
HR.18	20	1,50	21	54	178	371	80,9	148,6	
HR.20	20	1,48	52	44	109	397	74,6	118,7	
HR.40	40	1,45	25	83	180	709	81,8	155,3	
HR.58	60	1,48	32	83	184	902	98,4	181,7	
HR.60	60	1,47	60	69	114	936	94,2	186,9	
HR.70	70	1,45	36	92	159	1134	89,5	192,7	
HR.72	72	1,50	40	80	240	1474	73,3	140,6	
HR.80	80	1,50	45	71	216	1361	88,2	173,9	
HR.85	100	1,48	46	71	240	1644	90,0	188,8	
HR.90	90	1,50	55	83	179	1531	88,2	165,2	
HR.100	100	1,46	71	87	122	1276	114,4	193,7	
HR.115	115	1,48	83	83	186	1729	98,4	132,8	
HR.135	135	1,48	57	83	186	1758	113,7	227,1	

Primele acumulatoare etanșe de acest gen au fost realizate în jurul anului 1960 pentru aplicații spațiale. Totuși, la cuplul Ag-Zn, limitarea supraîncărcării, datorită saltului brusc de tensiune la finala încărcării, se face mai ușor decît la celelalte sisteme.

Pentru o baterie de elemente Ag-Zn situația este mult mai delicată. În timpul ciclurilor funcționale electrozii negativi se uzează diferit de la

element la element și pierderile de capacitate sînt inegale. În acest caz, la încărcare elementele cu capacitate mai mică se supraîncarcă înainte ca tensiunea de ansamblu a bateriei să ajungă la valoarea prestabilită pentru oprirea încărcării.

La elementul Ni-Cd (prin supradimensionarea electrodului negativ față de raportul stoichiometric) oxigenul rezultat la catod trece prin separatorul poros și se recombină cu hidrogenul de la anod (în stare de încărcare incompletă), evitîndu-se astfel o creștere a presiunii interne. În cazul acumulatoarelor Ag-Zn separatorul are o structură mult diferită, ca să se împiedice, pe de o parte trecerea argintului coloidal și să se evite, pe de altă parte, scurtcircuitele provocate de creșterile arborescente ale zincului. În acest caz separatorul este o membrană semipermeabilă (adeseori multistrat) prin care oxigenul difuzează mult mai greu spre anod. Oxigenul ajunge la electrodul de zinc, dizolvîndu-se în electrolitul liber, pe la partea inferioară sau superioară a plăcilor electrod și se recombină cu hidrogenul anodului incomplet încărcat. Aceasta presupune un exces de electrolit și o supradimensionare a electrodului negativ ca să se suplinească pierderile de capacitate pentru o cît mai lungă perioadă funcțională. Și excesul de electrolit și supradimensionarea anodului măresc greutatea elementului și reduc energia specifică.

În prezent se realizează, în raport de importanța domeniului de utilizare, două tipuri de elemente Ag-Zn etanșe: elemente cu modificări structurale de electrozi și membrane separatoare și elemente cu electrod auxiliar în vederea recombinării oxigen — hidrogen.

a) Elementele din prima categorie au costuri mai reduse și implică:

— supradimensionarea anodului cu aproximativ 40% în raport de necesarul stoichiometric;

— utilizarea unui electrod de zinc cu porozitate de circa 60% ca excesul de oxigen la încărcare deplină să se poată dizolva în electrolit chiar la nivelul catodului;

— folosirea unui separator multistrat, cu părțile adiacente electrozilor de mare porozitate. În acest fel electrolitul absorbit de separator este suficient pentru transferul oxigenului și o mai mare suprafață a electrodului este angajată la recombinarea oxigenului.

Astfel catodul ajunge în stare de încărcare deplină înaintea anodului, oxigenul difuzează prin separator și se recombină. În condiții normale are loc o recombinare echivalentă unui curent de încărcare de (0,1 — 0,4) mA/cm². La încărcare sub tensiune constantă se poate stabili nivelul tensiunii ca aceste valori să nu fie depășite chiar și pentru o uzură avansată a electrozilor. Va trebui însă evitată încărcarea sub curent constant, mai ales în regimuri de încărcare rapidă.

Problema recombinării gazelor la supradescărcări rămîne acută, mai ales la bateriile care au elemente cu nivel capacitiv diferit și sînt supuse unor regimuri rapide. La astfel de baterii este necesar să se încorporeze în catod o masă „antipolară", (oxidul de cadmiu), care la elementele noi preia, pentru o scurtă durată de la inversarea polarității, funcția de anod; la elementele vechi, datorită uzurii anodului zincul, care a migrat și nu mai este disponibil la descărcare, la inversarea polarității joacă rolul de masă antipolară și favorizează recombinarea. În acest fel se evită suprapresiunile la inversări de polaritate în bateriile vechi.

b) Elementele etanșe cu electrod auxiliar au costuri sporite și se folosesc în aplicații de mare fiabilitate în care costurile nu mai sînt prohibitive. Avantajul electrodului auxiliar constă în creșterea capacității de recombinare a gazelor.

S-au realizat elemente etanșe cu electrozi auxiliari supuse la regim de supraîncărcare sub curent constant, de valori cuprinse între 0,5 C și 2 C, cu recombinare totală a oxigenului rezultat.

Electrodul auxiliar foarte răspîndit este o mică pilă de combustie, sub formă de placă subțire (0,3 — 0,5) mm, cu teflon poros și cu pulbere de platină încorporată (5 — 10) mg/cm².

În figura 1.97 electrodul auxiliar este plasat lîngă grupul negativ formînd un oxigen-negativ grup; el poate fi plasat lîngă grupul pozitiv formînd un hidrogen-pozitiv grup sau pot fi folosiți mai mulți electrozi auxiliari dacă se consideră necesar.

Pentru limitarea curentului din electrodul auxiliar el se leagă de borna negativă prin intermediul unui rezistor de valoare cuprinsă între 1 și 10 Ω (fig. 1.98, *a*) sau o combinație de rezistoare și un tranzistor, căruia curentul din circuitul electrodului auxiliar, la o anumită valoare, îi comandă închiderea circuitului de încărcare sau menținerea lui la o valoare rezonabilă printr-o rezistență de valoare ridicată (v. fig. 1.98, *b*).

Rezistența R are o plajă de valori menționată mai sus; rezistențele R_1, R_2 și tranzistorul T au valori dependente de capacitatea elementului și respectiv de mărimea curentului de încărcare.

În prezența electrolitului alcalin la electrodul auxiliar au loc reacțiile:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (1.90)$$

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e \qquad (1.91)$$

Prin utilizarea electrodului auxiliar, mai ales la elementele Ag-Zn care se încarcă cu curenți de intensitate ridicată, se pot asigura densități de curent de ordinul a (25 — 50)mA/cm² la catod și (10—30) mA/cm² la anod.

În anumite construcții s-a înlocuit electrodul auxiliar cu o minipilă de combustie înșurubată în capac, sub forma unui bușon filetat. Aici are loc

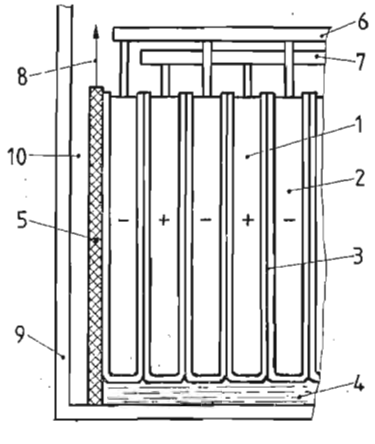


Fig. 1.97. Reprezentare schematică pentru un element Ag-Zn cu electrod auxiliar:
1 — catod; *2* — anod; *3* — membrane separatoare; *4* — electrolit; *5* — electrod auxiliar; *6* — punte grup negativ; *7* — punte grup pozitiv; *8* — conductor de legătură cu rezistorul electrodului auxiliar; *9* — perete celulă; *10* — spațiu pentru gaze.

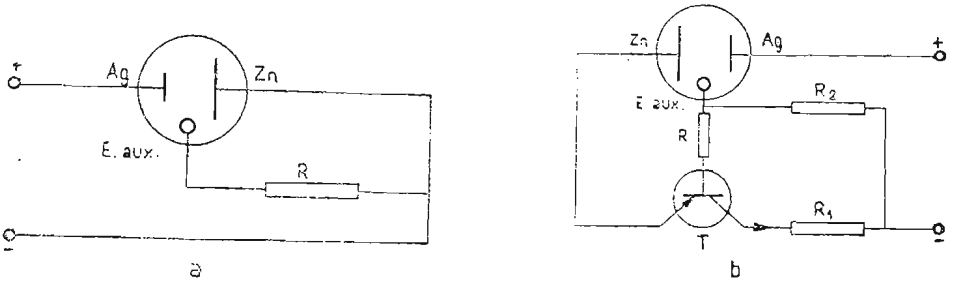


Fig. 1.98. Conectarea electrodului auxiliar în circuitul exterior:
a — încărcare necontrolată; *b* — încărcare controlată.

recombinarea gazelor și apa rezultată se scurge în interior menținînd electrolitul la o densitate constantă.

S-au propus și experimentat și alte soluții pentru controlul și limitarea curentului de încărcare. Una dintre acestea este plasarea unei triode (stabistor) între polii terminali. Cînd tensiunea între borne depășește o valoare prestabilită trioda șuntează curentul de încărcare și se evită supraîncărcarea elementului. Soluția necesită însă o încărcare sub curent constant și nu se recomandă, încărcarea sub tensiune constantă fiind cea mai potrivită pentru elementele Ag-Zn.

Elementele Ag-Zn de construcție etanșă au o geometrie asemănătoare cu a celor Ni-Cd, dar la format egal au capacitate superioară. Principalii producători de acumulatoare etanșe de format buton, cilindrice sau prismatice sînt: Yardney Electric Corp., Eagle-Picher Co., Gulton Industries Inc., ESB Incorporated ș.a.

Elementele buton se realizează în seria de capacități cuprinsă între 0,020 Ah și 0,300 Ah, elementele cilindrice pînă la 5,5 Ah, iar cele prismatice pînă la 25 Ah.

Acumulatoarele tip buton tind să înlocuiască cu succes pilele primare de același format. Utilizarea acumulatorului în 50 . . . 100 cicluri, asociat cu un element fotovoltaic, pentru încărcare, îi mărește mult eficiența. Acumulatoare miniaturale, tip buton, au fost realizate și în sistemul Ni-Cd, însă, la capacități egale, mai grele și mai voluminoase, fiind nesatisfăcătoare în miniaparatura electronică. În afară de disproporția de volum sau de masă între miniaparatură și sursă, acumulatorul Ni-Cd are un palier de tensiune mult mai puțin constant, iar la curenți mici, de ordinul microamperilor, curentul de autodescărcare depășește curentul de sarcină și utilizarea devine nerațională.

Avantajele microacumulatoarelor Ag-Zn, în comparație cu omoloagele lor Ni-Cd sînt, în alimentarea miniaparaturii electronice, următoarele:

— capacitate specifică mult mai mare;
— palier de tensiune constantă, în special în regimuri ușoare;
— autodescărcare redusă;
— încărcare eficientă și la curenți foarte mici, respectiv din celule fotovoltaice;
— nu apar fenomene de pasivare sau inactivare nici la conservări de lungă durată.

Au însă și următoarele neajunsuri:

— nu prezintă rezistență la supraincărcare și nici la descărcări exagerat de profunde,;

— nu pot fi incărcate în regimuri rapide.

În procesul de conversie aceste acumulatoare folosesc numai treapta inferioară a palierului de tensiune, respectiv trecerea Ag în Ag_2O la încărcare, a ZnO în Zn (v. fig. 1.99).

La supraîncărcări (extreme din dreapta a curbei) catodul degajează O_2, iar anodul H_2, iar la inversări de polaritate catodul degajează H_2 și anodul O_2, mărind presiunea internă pînă la deteriorarea celulei. De aceea aceste zone trebuiesc evitate.

La încărcare tensiunea trebuie să se cuprindă între 1,6 și maximum 1,8 V/element. Peste valoarea de 1,8 V se formează peroxidul de argint (AgO) cu descompunere spontană a acestuia și degajare de oxigen.

Dacă se folosește o încărcare controlată, între aceste limite, (de la celule fotovoltaice, de exemplu) elementul tip G-12R (de fabricație YUASA — Japonia) poate furniza în timp un total de (400 — 800) Ah și poate asigura o funcționare neîntreruptă a unui ceas electronic timp de 6 — 12 ani.

În tabelul 1.76 s-au trecut valorile parametrilor specifici pentru un acumulator Ni-Cd și Ag-Zn, tip buton.

Dimensiunile și formatul acestor miniacumulatoare sînt cele din figura 1.100, *a* și *b*.

Exceptînd totalul de energie furnizată în timpul duratei de viață (care este evident superioară la acumulatorul Ni-Cd), acumulatorul Ag-Zn are parametri superiori.

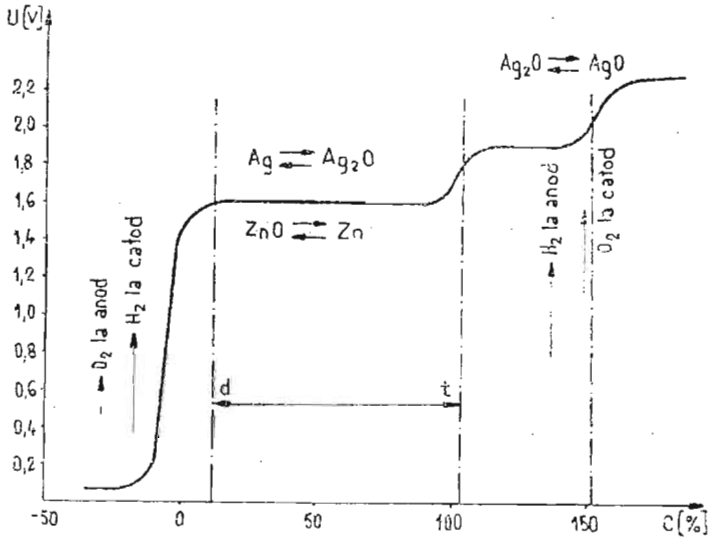
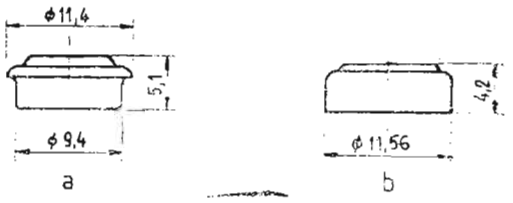


Fig. 1.99. Zona recomandată pentru funcționarea acumulatorului Ag-Zn, tip buton (*d* — *t*).

Fig. 1.100. Miniacumulatoare tip buton:
a — Ni-Cd; *b* — Ag-Zn.



Tabelul 1.76

Tabel comparativ între miniacumulatoare tip buton Ni-Cd și Abg-Zn

Parametrul	Tipul de acumulator buton		Raportul 2 :3 × 100 [%]
	Ag-Zn G-12R	Ni-Cd RB 20	
1	2	3	4
Capacitatea nominală [mAh]	80	20	400
Tensiunea: în gol	1,59	1,35 ... 1,40	135 ... 178
[V] în sarcină de 0,001 c	1.59	1,26	126
în sarcină de 4 mA	1,48	1,25	118
Energia totală [mWh]	125	25,2	496
Volumul [cm³]	0,441	0,521	85
Energia specifică $\left[\frac{mWh}{cm^3}\right]$	283	48,4	585
Autodescărcarea [%/an] — la 20°C — la 60°C	5 5	40 100	12,5 5
Randamentul la încărcare cu 0,001 c [%]	98	40	245
Rezistența la supraîncărcare [h]	cca 100 h la *U* constant de 1,85 V/element	48 h la *I* constant de 0,1 c	—
Capacitatea totală furnizată [mAh]	800 mAh (aprox. de 10 × *C*)	500 cicluri în descărcări profunde de 100%, respectiv 1×10^4 mAh	8

1.4.4. ACUMULATORUL Ag-Cd

Reprezintă o asociere între catodul sistemului Ag-Zn și anodul sistemului Ni-Cd și constituie o soluție la eforturile depuse de cercetători pentru materializarea unui acumulator de energie specifică ridicată (ca cea a sistemului Ag-Zn) și cu durată de viață superioară (ca cea a sistemului Ni-Cd).

Acumulatorul Ag-Cd reprezintă o soluție de compromis (cu energie specifică mai mică decît la Ag-Zn și cu durată de viață inferioară celei rezultată la Ni-Cd): energia specifică: (40 — 75) Wh/kg, durata de viață: (600 —800) cicluri funcționale.

În schimb, alegîndu-se electrodul cu costurile cele mai ridicate de la ambele sisteme, rezultă un acumulator cu costuri superioare celor ale sistemului de referință: Ag-Zn. În asemenea condiții această nouă familie de acumulatoare, ca și cuplul Ag-Zn, nu s-a putut impune decît în aplicații speciale, aici costurile nefiind determinate.

Tot W. Jungner, încă din 1900, realizează o baterie Ag-Cd utilizabilă într-un număr redus de cicluri.

În 1908 H.C. Hubbel patentează un element Ag-Cd. Aceste încercări nu se pot impune fără o membrană separatoare adecvată care să împiedice cataforeza argintului coloidal și depunerea lui pe electrodul negativ. Acest nou sistem a fost industrializat și comercializat de Yardney International Corporation, după 1950 sub formă normală, cu ventil, iar după 1960 se pun la punct elementele etanșe.

Deși au costuri de fabricație mai ridicate decît omoloagele lor Ag-Zn, elementele Ag-Cd de construcție etanșă (buton, cilindrice sau prismatice) au fost solicitate și în aplicații nemilitare (instrumente de măsură, scule cu alimentare autonomă, minitelevizoare portabile) cînd se cere o mai mare energie specifică decît poate asigura cuplul Ni-Cd și o mai lungă durată de viață și fiabilitate superioară celei date de cuplul Ag-Zn.

1.4.4.1. Reacțiile de bază. Transformări energetice

Reacțiile individuale se desfășoară, la anod, ca la sistemul Ni-Cd, iar la catod, ca la sistemul Ag-Zn, prezentîndu-se în ansamblu astfel:

$$\underset{\text{Stare încărcată}}{Ag_2O_2} + Cd + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Stare intermediară}}{Ag_2O} + Cd(OH)_2 \qquad (1.92)$$

$$\underset{\text{Stare intermediară}}{Ag_2O} + Cd + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Stare descărcată}}{2Ag} + Cd(OH)_2 \qquad (1.93)$$

Sau, în ansamblu:

$$Ag_2O_2 + 2Cd + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ag + 2Cd(OH)_2 \qquad (1.94)$$

Potențialul electrodului pozitiv are două etaje: + 0,607V, în stare complet încărcată (Ag_2O_2); + 0,345 V, etajul inferior (Ag_2O).

Potențialul electrodului negativ în stare încărcată fiind — 0,809 V, rezultă că tensiunea elementului, pentru palierul superior este 1,416 V, iar pentru cel inferior 1,149 V.

În reacția globală (1.94), socotind componentele angajate la nivel stoichiometric, intervin 4,74 g pentru furnizarea unui Ah. Tensiunea medie pentru o descărcare completă (în raport de lungimea palierelor de tensiune) se consideră 1,265 V. Față de această valoare și de masa activă angajată pentru 1 Ah, rezultă o energie specifică: (1 Ah · 1,265 V): 0,00474 kg = 267 Wh/kg

În cele mai numeroase aplicații, și în special în cazul elementelor etanșe, reacția de conversie se desfășoară de la nivelul Ag_2O, conform (1.93) și se con-

sumă 6,756 g/Ah. Energia specifică, în acest caz, la nivelul tensiunii constante de 1,149 V, este:

$$(1\ \text{Ah} \cdot 1{,}149\ \text{V}) : 0{,}006756\ \text{kg} = 170\ \text{Wh/kg}.$$

Practic, în afară de masa activă, stoichiometric strict necesară, componentele neactive (electrolit, membrane separatoare, vasul-container, suportul de masă activă, accesoriile de asamblare și înseriere ș.a.) măresc masa efectivă în așa măsură, încît energia specifică, la elementele de cea mai bună fabricație, este de aproximativ patru ori mai redusă.

1.4.4.2. Parametri specifici

• **Tensiunea,** ca și la sistemul Ag-Zn, prezintă două trepte în procesul de descărcare, însă la un nivel sensibil inferior:

	Treapta superioară	Treapta inferioară
Ag — Zn	1,86	1,60
Ag — Cd	1,41	1,15

În construcțiile cu ventil se poate folosi tensiunea ambelor trepte; în construcțiile etanșe se folosește numai palierul de tensiune constantă al treptei inferioare. De altfel, la regimuri mai rapide, descărcarea pe palierul de tensiune înaltă reprezintă mai puțin de 10% din capacitate și devine practic nesemnificativă.

În figura 1.101 sînt reprezentate curbele de tensiune pentru diferite regimuri funcționale. Se remarcă similitudinea cu cele din figura 1.95, însă la un nivel de tensiune mult inferior.

În regimuri rapide aproape întreaga capacitate a elementului este disponibilă la această treaptă de tensiune, care este determinată de nivelul de reducere al oxidului monovalent din electrodul de argint. De exemplu, în regim de descărcare de 30 minute se obține aproape 80% din capacitatea nominală a elementului. Totuși în descărcări continue, mai ales la elementele etanșe, se recomandă să nu se depășească regimul de 1 h ($0{,}1 \times C_{10}$).

Platoul de tensiune constantă, pus în valoare pentru acest cuplu, variază în jurul valorii de 1 V, mai ridicat pentru regimurile lente (1,1 V) și mai redus pentru cele rapide (0,98 — 1) V. Acest palier de tensiune variază cu temperatura în limite foarte strînse, mai ales pînă la — 20° C. În tabelul 1.77 s-a înscris valoarea tensiunii de palier în funcție de temperatură pentru regimul de 10 h și de 1 h.

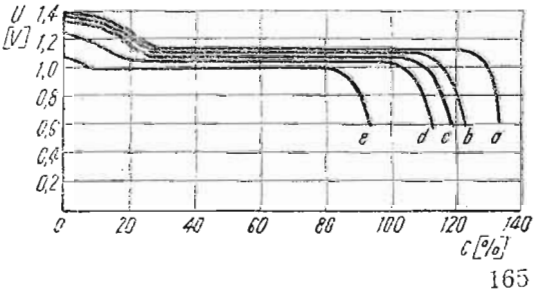


Fig. 1.101. Curbe de descărcare pentru elemente Ag-Cd (fabricație YARDNEY) în diferite regimuri funcționale.

a — regim de 10 h; *b* — regim de 5 h; *c* — regim de 3 h; *d* — regim de 1 h; *e* — regim de 30 min.

Tabelul 1.77

Influența temperaturii asupra nivelului tensiunii de palier la acumulatoarele Ag-Cd

Regimul funcțional	Valoarea tensiunii de palier [V] la diferite temperaturi [°C]								
	+40	+30	+20	+10	0	−10	−20	−30	−40
Regim de 10 h	1,10	1,10	1,09	1,08	1,06	1,05	1,00	0,97	0,90
Regim de 1 h	1,05	1,05	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,90	0,75

Acest cuplu electrolitic are o bună stabilitate funcțională în limite largi de temperatură. Se recomandă însă utilizarea lui între limitele — 35° C și +75° C. La temperaturi mai reduse se folosesc încălzitoare încorporate.

• **Rezistența internă.** Rezistența internă a elementelor Ag-Cd este aproape cu un ordin de mărime mai mare decît cea a omoloagelor lor din sistemul Ag-Zn. Din această cauză regimul de descărcare este limitat la curenți de maximum 10 *C*. Palierul de tensiune este totuși constant chiar la regimuri rapide și are aceeași explicație: pe măsură ce se reduce oxidul de argint catodul își mărește conductivitatea și rezistența, pe ansamblu, se reduce în măsura în care crește componenta de polarizare.

Valoarea rezistenței se cuprinde în domeniul (0,1 — 0,4) Ω. *C* . Rezistența internă a unui element de anumită capacitate (de exemplu 10 Ah) este (0,1 . . . 0,4)/C, respectiv (0,1 — 0,4)/10, adică (0,01 . . . 0,04)Ω.

• **Capacitatea.** Capacitatea nominală este, pentru majoritatea elementelor, considerată cea în regim de 1h. Pentru regimuri mai ușoare valoarea capacității disponibile depășește cu mult valoarea capacității nominale, și variază cu temperatura. În tabelul 1.78 s-au înscris valorile capacității disponibile pentru diferite regimuri funcționale și temperaturi.

Capacități relativ ridicate se obțin la temperaturi joase și pentru regimuri rapide. Palierul de tensiune constantă este însă redus și din această cauză și

Tabelul 1.78

Parametri specifici (tensiunea de palier și capacitatea) pentru elementele Ag-Cd în funcție de regim și temperatură

Regimul funcțional	−20°C		0°C		20°C		70°C	
	tensiunea [V]	capacitatea [%]	tensiunea [V]	capacitatea [%]	tensiunea [V]	capacitatea [%]	tensiunea [V]	capacitatea [%]
10 h	1,00	115	1,06	123	1,09	126	1,12	130
2 h	0,99	100	1,03	110	1,06	120	1,08	122
1 h	0,95	90	0,99	95	1,03	100	1,04	105
0,5 h	0,90	73	0,93	77	0,96	83	0,98	90

energia specifică este mult mai mică decît la elementele echivalente din sistemul Ag-Zn.

Elemente prismatice cu capacități pînă la 300 Ah s-au realizat în fabricațiile din S.U.A. în construcție cu ventil. Elemente în construcție etanșă de format buton, cilindrice sau prismatice au capacități relativ reduse (sub 10 Ah). Acestea se pun în valoare la ambele paliere de tensiune, în proporții diferite, în funcție de curentul de încărcare (v. tabelul 1.79).

Tabelul 1.79

Influența curentului de încărcare asupra caracteristicilor capacitive la elementele Ag-Cd, în construcție etanșă

Curentul [mA]		Capacitatea				
încărcare	descărcare	Palierul înalt (Ag_2O_2 — Ag_2O)		Palierul de tensiune redusă (Ag_2O — Ag)		Capacitatea totală [mAh]
		[mAh]	[%]	[mAh]	[%]	
87	87	126	26	352	74	478
60		133	27	356	73	489
44		109	20	444	80	535
33		143	27	391	73	539
22		91	19	384	81	475
11		0	0	557	100	557
5,5		0	0	500	100	500

La elemente etanșe, apreciate pentru tensiunea lor constantă, într-un domeniu larg de temperatură, palierul de tensiune înaltă deranjează și de aceea se recomandă încărcarea lor cu curenți mici (sub 10 mA).

• **Randamentul.** Randamentul capacitiv este de același ordin de mărime cu cel al elementelor Ag-Zn, respectiv (90 — 95)%, la un factor de încărcare de 110%. Randamentul energetic este însă mai redus din cauza valorii mult diferite a tensiunilor de încărcare, respectiv descărcare (v. figura 1.102).

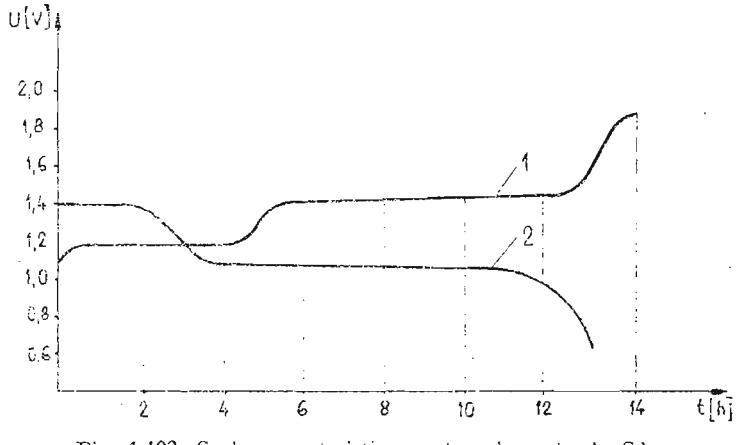


Fig. 1.102. Curbe caracteristice pentru elemente Ag-Cd.
1 — curba de încărcare cu $I = 0{,}1\ C_{10}$; *2* — curba de descărcare în regim de 10 h.

Randamentul energetic (raportul ariilor de sub curbele de descărcare, respectiv încărcare, pînă la tensiunile de oprire) este (65 — 70)% și depinde de regimul de descărcare. Natura plăcilor electrod influențează rezistența internă, valoarea și lungimea palierelor de tensiune și în consecință energia pusă în valoare la descărcare. Plăcile electrod sinterizate au o influență pozitivă și asupra randamentului (v. figura 1.103).

• **Autodescărcarea.** Autodescărcarea elementelor Ag-Cd este mai redusă chiar decît cea a elementelor Ag-Zn, pe tot parcursul duratei funcționale, datorită mai bunei stabilități a electrodului de cadmiu în raport cu electrodul de zinc.

În condiții normale de temperatură, pierderea de capacitate în timpul conservării în stare încărcată este de (15 — 25)% în decurs de un an, respectiv (1 — 2)% pe lună.

Valoarea autodescărcării crește cu temperatura. Dacă în condiții normale (20° C), la nivelul unui an, pierderea de capacitate prin autodescărcare este de 25%, la 50° C, aceeași pierdere se realizează după 2 luni, iar la 70° C după numai o lună.

Trebuie subliniat faptul că prin autodescărcare, după o perioadă mai lungă de conservare, dispare palierul de tensiune înaltă și aproape întreaga capacitate se obține la o tensiune riguros constantă, mai ales în regimuri ușoare.

• **Durata funcțională.** Față de acumulatorul Ag-Zn, calitatea majoră a noului cuplu este tocmai durata de viață. Durata de viață, în descărcări ciclice profunde, se situează între 400 și 700; la descărcări superficiale, care nu depășesc 50%, numărul ciclurilor depășește 2000.

În cursul desfășurării ciclurilor funcționale se constată o anumită pierdere de capacitate, mai pronunțată în prima perioadă, respectiv pînă la circa 300 cicluri (v. fig. 1.104).

Regimul funcțional și temperatura afectează numărul de cicluri funcționale. Utilizarea acumulatorului la temperaturi mai mici de 40° C și în acord

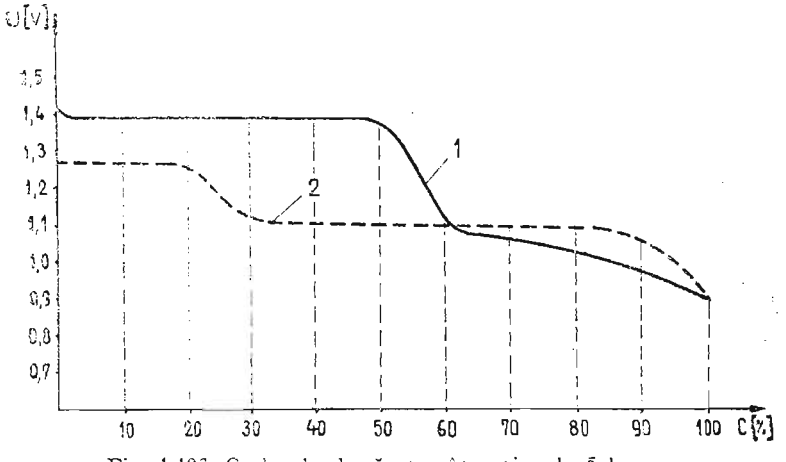


Fig. 1.103. Curbe de descărcare în regim de 5 h;
1 — element Ag-Cd cu plăci sinterizate; 2 — element Ag-Cd cu plăci pastate.

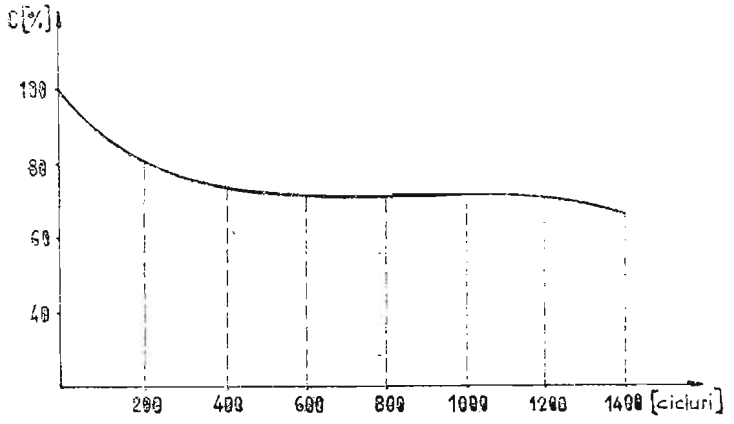


Fig. 1.104. Evoluția în timp a capacității acumulatorului Ag-Cd.

cu instrucțiunile producătorului îi poate conferi o viață de peste 3 ani, mai ales în descărcări parțiale. Viața acestui tip, ca și a acumulatorului Ag-Zn, este adeseori limitată prin degradarea separatorului de către argintul coloidal dizolvat în electrolit. Un separator cu proprietăți de membrană semipermeabilă și cu o bună rezistență chimică poate contribui la o creștere semnificativă a duratei de viață.

1.4.4.3. Domenii de utilizare și tipuri constructive

Acumulatoarele Ag-Cd, în afară de calitățile funcționale se bucură de proprietăți mecanice remarcabile: rezistență la șocuri, vibrații, la accelerații mari. Aceste atribute ca și faptul că au o capacitate relativ constantă în limite largi de temperatură, că își conservă bine capacitatea și că au o bună fiabilitate, au făcut un cuplu potrivit pentru multe aplicații speciale. Din cauza tensiunii de palier mai redusă se folosesc, în general, unități multiple (pluricelulare) sau construcții monobloc, pentru diferite utilizări militare sau spațiale.

Tabelul 1.80 cuprinde șirul de capacități, producătorii principali și seriile de fabricație.

Tabelul 1.80

Principalii producători de acumulatoare Ag-Cd, serii și tipuri de fabricație

Producătorul	Emblema	Fabricația			
		Simbolul	Șirul de capacități	Specificul constructiv	Tipul funcțional
Yardnei electric corp — S.U.A.	Yardnei Silcad	YS	0,1 ... 300	Celule prismatice în material plastic	Regimuri medii
Electrochimica Corp S.U.A.	ELCA	SCR 201	2 ... 150 0,25	Celule prismatice în material plastic	Regimuri medii
The Eagle-Picher Co. S.U.A.	Eagle-Picher	D	5,5	Cilindric	Regimuri medii

În tabelul 1.81 s-au înscris principalele tipuri din fabricația Yardney și parametrii lor specifici. La dimensiuni egale, greutatea lor este mai mare decît a acumulatoarelor Ag-Zn și energia specifică este inferioară.

Tabelul 1.81

Acumulatoare Ag-Cd de fabricație Yardnei

Tipul elementului	Tensiunea medie în regim de 10 h	Dimensiunile de gabarit [mm] ± ± 0,1 mm			Masa (± 0,01) [g]
		lungimea	lățimea	înălțimea	
YS.01	1,08	5,6	16,0	35,0	5,10
YS.05	1,10	13,7	27,4	39,4	21,26
YS.1	1,10	13,7	27,4	51,3	34,02
YS.2	1,10	15,0	43,7	64,3	65,21
YS.3	1,10	15,0	43,7	72,6	90,72
YS.5	1,08	20,0	52,8	73,9	141,75
YS.10	1,10	18,8	58,9	122,2	260,82
YS.18	1,10	20,6	54,1	177,8	368,55
YS.20	1,08	25,1	43,9	108,7	428,00
YS.40	1,10	25,1	92,5	179,0	745,60
YS.60	1,10	60,0	82,6	114,3	1204,88
YS.70	1,10	35,8	92,5	158,2	1191,00
YS.100	1,08	87,4	70,6	122,2	1502,55
YS.300	1,07	45,2	106,4	444,5	5188,00

Observație: Cifrele din coloana 1 reprezintă capacitatea elementului în Ah.

Energia specifică, mai redusă decît cea a elementelor Ag-Zn este însă de două — trei ori mai mare decît cea a elementelor Ni-Cd, și crește cu capacitatea elementului. Pentru trei din elementele înscrise în tabelul 1.81, eșalonarea energiei specifice are următoarea dinamică:

Elementul YS.05 . . . 40 Wh/kg . . . 56 Wh/dm³
Elementul YS.18 . . . 59 Wh/kg . . 110 Wh/dm³
Elementul YS.300 . . . 75 Wh/kg . . . 178 Wh/dm³

Aparatura electronică de mare fiabilitate utilizată în echipamentele speciale reclamă minisurse cu o fiabilitate corespunzătoare. Elementele Ag-Cd încărcate cu valori reduse de curent (v. tabelul 1.79), își debitează întreaga capacitate pe palierul inferior de tensiune riguros constantă la sarcini reduse. Aceste elemente în descărcări superficiale pot atinge un număr deosebit de mare de cicluri funcționale și se pot încărca cu celule fotovoltaice de tensiune corespunzătoare. În tabelul 1.82 se înscriu valorile de perspectivă ale ciclurilor de viață pentru elementele Ag-Cd de construcție etanșă.

Tabelul 1.82

Valori de perspectivă estimate pentru elemente Ag-Cd de construcție etanșă

Profunzimea descărcărilor ciclice [%]	Valori realizate [cicluri]	Valori de perspectivă [cicluri]
25	5000	10000
30	4250	8500
35	3500	7000
40	3000	5500
45	2500	4000

Valorile de vîrf realizate, ca și cele de perspectivă, sînt legate nu numai de calitatea electrozilor sinterizați, ci și de a membranelor separatoare. Membrane multistrat, cu rezistență la oxidare a stratului adiacent anodului, cu miezul de porozitate ridicată și dimensiuni reduse ale porilor și cu stratul adiacent catodului impermeabil la trecerea argintului coloidal, au contribuit substanțial la creșterea duratei de funcționare, în special în ciclurile de descărcare superficială.

1.4.5. ALTE ACUMULATOARE ALCALINE

Încă de la începutul veacului, o febrilă activitate de cercetare pentru perfectarea unui acumulator cu proprietăți majore, destinat tracțiunii electrice, respectiv electromobilului, a testat aproape toate cuplurile electrochimice, unele puse în valoare imediat, altele mult mai tîrziu și o parte așteaptă încă să iasă din anonimat. Dintre acestea cuplul Ni-Zn are cea mai lungă istorie.

1.4.5.1. Acumulatorul Ni-Zn

Încă din 1899 I. Michalowski propune sistemul într-un patent înregistrat în Germania, W. Jungner în 1901 brevetează și el un acumulator Ni-Zn și consideră următoarea formulă de reacție:

$$NiO_2 + Zn + 2KOH \rightleftarrows NiO + K_2ZnO_2 + H_2O \qquad (1.95)$$

T. A. Edison patentează o variantă a sistemului, în care folosește ca electrolit hidroxidul de sodiu în concentrație redusă (20%), saturat cu zincat.

Aceste propuneri nu s-au impus și celelalte sisteme le-au lăsat în umbră. Totuși, un patent mai realist, (Drumm, 1930) permite realizarea unor baterii care se aplică, limitat, în Irlanda, pentru iluminatul și propulsia trenurilor.

În U.R.S.S. se acordă o deosebită importanță acestui sistem care are o tensiune medie cu (10—15%) mai mare decît a acumulatoarelor Ag-Zn și cu circa 35% mai ridicată decît cea a acumulatoarelor Ni-Cd. Materialele folosite sînt mai ieftine și prin rezolvarea stabilității electrodului de zinc s-ar putea obține un acumulator cu energii și putere specifică suficient de ridicate ca să poată intra în competiție pentru electromobil.

Mecanismul de reacție se poate reprezenta astfel:

$$2NiOOH + Zn + 2H_2O \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2 \qquad (1.96)$$

Reacțiile de la catod și anod sînt cele de la (1.70), respectiv (1.80 sau 1.81). Uneori la anod, în loc de Zn, se preferă o ușoară oxidare a lui în ZnO, care se utilizează ca masă activă.

Teoretic, tensiunea pe element este (în funcție de compușii de descărcare de la anod):

— pentru $Zn(OH)_2$ amorf: 0,490 — (—1,221) = 1,711 V
— pentru $Zn(OH)_2$ cristalin: 0,490 — (— 1,249) = 1,739 V
— pentru ZnO, inactiv: 0,490 — (— 1,260) = 1,750 V

Tensiunea medie în regimuri normale de descărcare se consideră 1,65 V/element. Față de această valoare energia specifică, teoretică, pentru un consum de 5,31 g/Ah de masă activă este de 311 W/h/kg.

Practic, în raport de concepția constructivă și de capacitatea elementului, energia specifică este cuprinsă între 35 și 70 Wh/kg cu perspectiva de a atinge valori de (80—100) wh/kg cu care acumulatoarele de acest gen pot constitui surse de alimentare a electromobilului.

Parametrii specifici nu au fost încă definitivați, sistemul fiind încă în obiectivul cercetării și în curs de perfectare.

● Tensiunea în gol are valori cuprinse între 1,71 și 1,75 V.

● Tensiunea în sarcină se consideră 1,65 V/element, însă depinde de regimul de descărcare și anume:

în regim de 8 h	1,65 V/element
în regim de 5h	1,62 V/element
în regim de 2 h	1,60 V/element
în regim de 15 min	1,50 V/element

Chiar în regim de 2h curba de descărcare prezintă un palier de tensiune constantă pînă la descărcări profunde (85—90% din capacitate) după cum reiese din figura 1.105. Curba de încărcare prezintă o creștere exagerată a tensiunii la supraîncărcări, din cauza creșterii rezistenței interne prin degajări de gaze la ambii electrozi. Se recomandă limitarea încărcării la (10—15)% peste capacitatea nominală.

● Rezistența internă este de același ordin de mărime cu a elementelor Ag-Zn sau a elementelor Ni-Cd cu electrozi sinterizați: $R_iC = 0{,}03 \ldots 0{,}05$, respectiv R_i (pentru un element de o anumită capacitate) $= (0{,}03 \ldots 0{,}05) : C\ [\Omega]$.

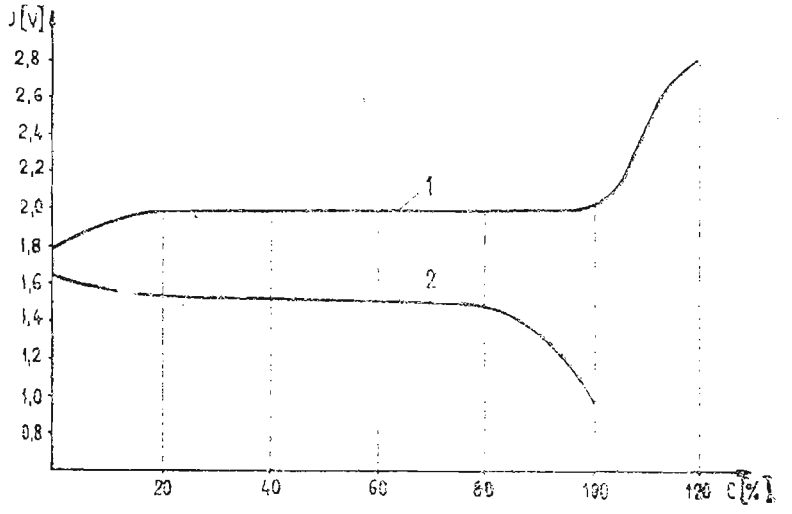


Fig. 1.105. Curbe caracteristice pentru elementul Ni-Zn:
1 — curba de încărcare; *2* — curba de descărcare cu $I = 0{,}5\ C$.

● Capacitatea acestui acumulator este limitată de electrodul de zinc care își pierde treptat valoarea inițială. Electrodul de zinc se supradimensionează (pînă la raportul 2: 1). La încărcare, catodul, din cauza degajărilor de oxigen, se subîncarcă (nivel 90%) iar zincul avînd o capacitate remanentă, se supraîncarcă și în această fază sînt favorizate creșterile dendritiforme și degradarea membranelor separatoare. Din această cauză se recomandă, periodic, descărcări profunde, care elimină încărcările remanente din electrodul de zinc.

Utilizarea catozilor sinterizați, cu adaus de $Ba(OH)_2$, a anozilor spongioși formați dintr-o mixtură de Zn cu $Zn(OH)_2$ și 2% HgO în liant de metilceluloză, a membranelor separatoare multistrat, în electrolit KOH 38%, saturat cu ZnO, asigură o capacitate relativ constantă.

Electrolitul se recomandă să fie utilizat în cantitate redusă; elementele lucrînd într-o stare semiuscată, cea mai mare parte din electrolit este absorbită de electrozi și membranele de separare cu o foarte redusă cantitate în exces.

Cu scăderea temperaturii se înregistrează și reduceri de capacitate, în special la valori negative ale acesteia. Pierderile de capacitate sînt mai mari decît cele înregistrate la acumulatoarele Ni-Cd, dar mai mici decît cele ale acumulatoarelor Ag-Zn (v. tabelul 1.83).

Tabelul 1.83

Pierderi de capacitate cu temperatura

Sistemul	Pierderea de capacitate [%]			
	25°C	0°C	−20°C	−40°C
Ni-Zn	0	10	35	50
Ni-Cd sinterizat	0	5	15	30
Ag-Zn	0	10	45	80
Ag-Cd	0	5	15	55

● Randamentul are valori ridicate. Raportul dintre cantitatea de electricitate debitată și cea consumată la încărcare are valori cuprinse între 0,85 și 0,90, iar raportul energiilor respective, valori cuprinse între 0,70 și 0,74.

● Autodescărcarea depinde de natura electrozilor și de calitatea membranei separatoare. La acumulatoarele cu plăci pastate și membrane obișnuite se înregistrează autodescărcări de ordinul a 15 ... 18% pe lună. La acumulatoarele cu electrozi sinterizați și membrane multistrat, cu rezistență chimică și mecanică adecvate, autodescărcarea este de 30% după șase luni, respectiv o medie lunară de 5%.

● Durata funcțională este limitată de electrodul de zinc și de membranele separatoare. Datorită dizolvării oxidului de zinc, la descărcări profunde mai ales, în procesul de încărcare depunerea nefăcîndu-se uniform, apar dendrite de zinc care perforează membrana separatoare provocînd scurtcircuite. Dar chiar fără să apară dendrite, la încărcare depunerile de zinc modifică forma și porozitatea electrodului și rezultă o diminuare progresivă de capacitate pe măsura creșterii numărului de cicluri funcționale (v. fig. 1.106).

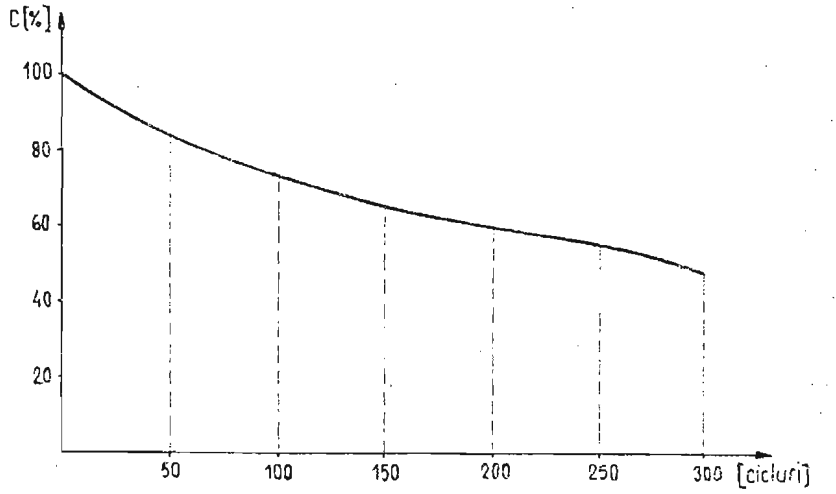


Fig. 1.106. Diminuarea capacității la elementul Ni-Zn.

Dacă durata de viață ar putea fi mărită de 3 ... 6 ori, cuplul Ni-Zn ar rivaliza cu acumulatoarele de tradiție și ar putea deveni un candidat economic pentru electromobil. Cercetări efectuate pentru mărirea stabilității electrodului de zinc s-au soldat cu rezultate pozitive. O seamă de aditivi și lianți contribuie la creșterea duratei de viață a acestui electrod și a acumulatoarelor care îl utilizează. De exemplu, se recomandă utilizarea unui adaus de K_3BO_3 în electrolit pentru reducerea solubilității compușilor de reacție ai electrodului de zinc. O altă soluție constă în împiedicarea formării dendritelor prin adăugarea molibdatului de potasiu și a monoxidului de plumb în electrolit, fără să frîneze dizolvarea compușilor de zinc.

În creșterea duratei de viață are o influență majoră și metoda de încărcare. Importante creșteri de cicluri funcționale se obțin prin încărcarea cu impulsuri de curent continuu.

Îmbunătățirea membranelor separatoare are, de asemenea, o contribuție esențială pentru creșterea duratei de viață, alături de compoziția și cantitatea de electrolit. Membrane separatoare anorganice, utilizate experimental, au dat rezultate deosebit de bune. În descărcări pînă la 50% din capacitate s-au obținut peste 1500 cicluri.

● *Construcțiile etanșe* implică soluții care să asigure recombinarea oxigenului produs de catod, la sfîrșitul încărcării, formînd ZnO în contact cu anodul. Utilizarea unui electrod auxiliar cu argint, amalgam de argint sau cărbune activ, pe suport de teflon, poate asigura recombinarea oxigenului produs de o supraîncărcare continuă cu $I = 0{,}1C_{10}$.

1.4.5.2. Sistemul Zn-aer

Este cunoscut și răspîndit în aplicațiile tehnicii moderne prin multiplele forme de elemente primare, multe din ele reîncărcabile mecanic prin înlocuirea anozilor uzați și a electrolitului. Aceste elemente primare s-au impus prin energia specifică ridicată, printr-un palier constant de tensiune, la descăr-

care, printr-o mare autonomie funcțională într-o plajă largă de temperaturi (— 30°C ... + 40°C).

Sfera de aplicații este în continuă expansiune. Microelementele, tip buton, și-au găsit utilizare în echipamente electronice miniaturale, fiind mai eficiente și mai economice decît omoloagele lor aparținînd altor sisteme, iar elementele mari, de sute și mii de amper-ore s-au impus în iluminatul de siguranță, în echipamentele de semnalizare și telefonie.

Elementele reîncărcabile mecanic s-au impus în special în aplicațiile militare, datorită faptului că înlocuirea anozilor se face într-un timp foarte redus, că nu necesită echipament și instalații speciale de încărcare electrochimică, că au o energie specifică mult mai ridicată decît cea a sistemelor convenționale cunoscute. Din păcate, catodul difuziv de aer, se degradează în timp și nu rezistă unui număr ridicat de înlocuiri de anozi.

După multe căutări, cercetătorii, atrași de potențele acestui cuplu, au perfectat elemente zinc-aer reîncărcabile electric, respectiv pile secundare.

Acumulatorul Zn-aer este în ultimă instanță un sistem secundar Ag-Zn în care catodul de oxid de argint a fost înlocuit cu un catod de aer (care în unele variante mai economice are ca element de cataliză fulgi de argint fixați pe o membrană poroasă și hidrofobă).

În timpul descărcării zincul se oxidează, transformîndu-se în ZnO, iar la încărcare oxidul este convertit în zinc cu degajare de oxigen. În circuit închis electronii se scurg de la anod spre catod conform reacțiilor:

$$\text{La anod: } 2Zn \rightarrow 2Zn^{2} + 4e \tag{1.97}$$

$$\text{La catod: } O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \tag{1.98}$$

sau global:

$$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO \tag{1.99}$$

La o valoare a potențialului anodic $E^{\circ} = -1{,}25$ V și a celui catodic $E^{\circ} = 0{,}401$ V (față de electrodul de referință de hidrogen), rezultă o tensiune teoretică de 1,651 V/element. În realizările practice valoarea tensiunii este sensibil mai redusă: 1,4 V în circuit deschis și (1,15—1,30) V în circuit închis, în funcție de intensitatea curentului de sarcină.

Un element secundar zinc-aer (reprezentat schematic în figura 1.107) se compune dintr-un anod poros de zinc separat prin membrane corespunzătoare de unul sau doi catozi difuzivi de aer, avînd ca electrolit o soluție apoasă de hidroxid de potasiu (30—40%) saturată cu oxid de zinc.

Electrodul de aer poate fi monofuncțional (folosit numai pentru descărcare) sau bifuncțional (utilizat pentru încărcare — descărcare). Materialele utilizate curent pentru catod (argintul și cărbunele activ) se oxidează ușor, la încărcare, și de aceea se preferă un al treilea electrod de încărcare format dintr-o grilă de nichel perforat (sau țesătură de nichel). La încărcare oxigenul evoluează numai la acest electrod auxiliar și nu afectează electrodul de aer. Electrodul bifuncțional constă dintr-un metal nobil pe care nu-l degradează oxigenul la încărcare, (platină, paladiu, radiu sau nichel) însă cu rezultate modeste la încărcarea elementelor zinc-aer.

O realizare remarcabilă este catodul bifuncțional constînd din două zone adiacente unei grile. Zona de încărcare (a), din vecinătatea separatorului

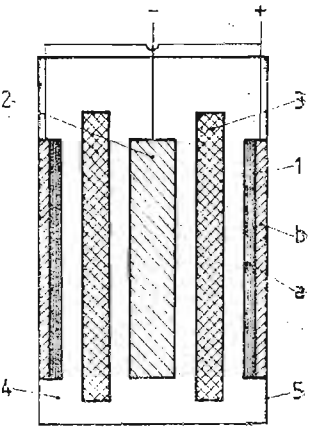


Fig. 1.107. Reprezentare schematică a elementului secundar Zn-aer:

1 — catodul bifuncțional, cu zona uscată (*b*) și zona umedă de reacție (*a*); *2* — anodul de zinc poros; *3* — membrană separatoare; *4* — electrolit; *5* — vas.

este complet hidrofilă și are o joasă supratensiune de oxigen în raport cu zona (*b*), cea exterioară, care este hidrofobă și funcționează numai în procesul de descărcare.

Zincul fiind un metal ușor, care se poate depune electric din soluții apoase, iar oxigenul putînd fi preluat din aer, acest cuplu se consideră mai economic și capabil să ofere mai multă energie în procesul de conversie decît toate cuplurile electrochimice de tradiție.

Energia teoretică potențială a acestui cuplu este de 880 Wh/kg; practic s-au realizat elemente cu 110—135 Wh/kg, respectiv 120—180 Wh/dm^3, valori ce depășesc pe cele ale sistemelor Pb-acide, Ni-Cd sau Ni-Fe și sînt comparabile cu performanțele acumulatorului Ag-Zn.

Elemente Zn-aer, de construcție etanșă

Au fost realizate de Energy Research Corporation și cu acestea s-au obținut 200 cicluri de încărcare-descărcare și o energie specifică de 132 Wh/kg. Elementele au o construcție cilindrică, cu un vas celulă rezistent la presiune (pînă la 70 MPa) în care sînt grupați electrozii și depozitat oxigenul necesar reacției (v. fig. 1.108).

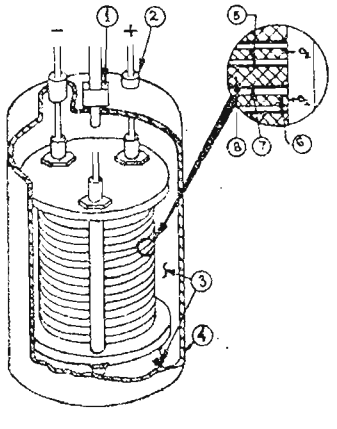


Fig. 1.108. Acumulator zinc-oxigen:

1 — ventil de presiune; *2* — bornă pozitivă cu trecere izolată; *3* — depozit de oxigen; *4* — carcasă rezistentă la presiune; *5* — separator; *6* — grilă difuzivă; *7* — electrodul de oxigen; *8* — anod de zinc.

Electrozii etajați formează o structură cilindrică compusă din opt anozi, cuplați cu catozi difuzivi care funcționează cu oxigen sub presiune. La încărcare presiunea crește pînă la aproximativ 69 MPa, iar la descărcare scade pînă la 3,5 MPa. Pentru a se evita o explozie accidentală a elementului el este prevăzut cu un ventil de siguranță, care se deschide la 103,5 MPa.

Elementele de capacitate mică, constînd dintr-un electrod de zinc prins între două membrane separatoare sub formă de disc și catozii difuzivi de oxigen, în construcție etanșă, avînd o capacitate de 3,2 Ah, au atins 200 cicluri funcționale în regim de 5 h și descărcări nu mai profunde de 50%. Anodul este format dintr-un miez central (argint expandat sau grilă) prins între două straturi de pulbere, constînd din: 95,5% ZnO, 2% HgO și 2,5% teflon.

Separatorul are două straturi: un strat constă dintr-un hidroxid metalic, cu rolul de a împiedica formarea dendritelor de zinc, și al doilea strat este un titanat de potasiu cu rol de rezervor electrolitic și de barieră pentru scurgerea de oxigen spre electrodul de zinc.

Catodul conține platină, ca element de cataliză, și este adiacent stratului de titanat de potasiu din separator, care este saturat cu electrolit.

Un mare neajuns al sistemului este regresivitatea capacității de-a lungul ciclurilor funcționale (v. fig. 1.109).

Dacă se rezolvă problemele majore ale acestui sistem: păstrarea anodului la capacitatea constantă prin împiedicarea compactizării și a schimbării de formă, asimilarea unui separator:

— inert la oxidarea anodică, în timpul încărcării;

— rezistent chimic la acțiunea hidroxidului de potasiu, la temperaturi pînă la 50°C și pentru o cît mai lungă perioadă funcțională.

— de mare porozitate (60—70%) cu structură capilară permeabilă la ionii de H^+, OH^- și impermeabilă la Zn^{2+}, O^{2-};

— cu rezistență electrică redusă;

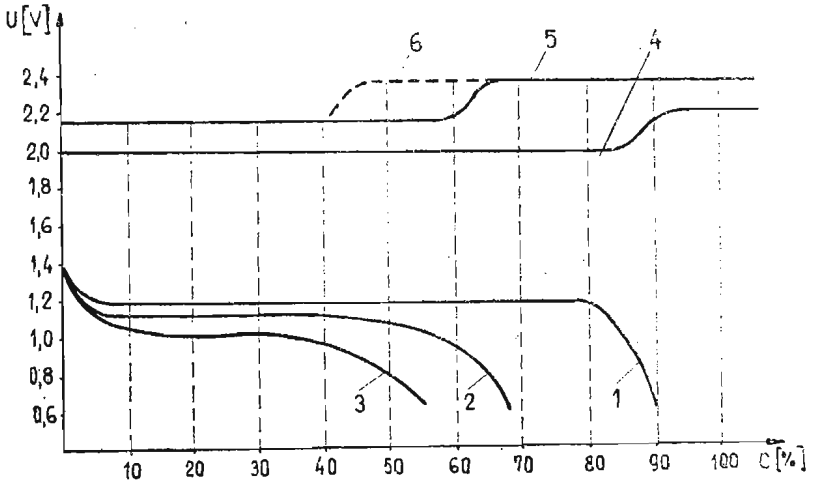


Fig. 1.109. Curbe de încărcare și descărcare. Descărcare cu 0,5 A: *1* — curba pentru ciclul *1*; *2* — curba de ciclu 30; *3* — curba pentru ciclul 50; *4, 5 6* — curbele de încărcare pentru ciclurile respective (I = 0,5 A).

— capabil să frîneze formarea dendritelor și să împiedice depunerea neuniformă a zincului la încărcare, acumulatorul poate rivaliza cu oricare din acumulatoarele clasice.

Grosimea anodului, regimul și metoda de încărcare, densitatea și cantitatea electrolitului sînt factori care favorizează sau limitează formarea dendritelor. Un curent de încărcare redus (de ordinul a 20 mA/cm^2) conduce la o depunere uniformă, însă în aceste condiții este nevoie de un timp îndelungat pentru o încărcare deplină.

Cercetarea caută permanent noi soluții pentru îmbunătățirea duratei de viață, a energiei și puterii specifice. Materializarea acestor eforturi în elemente perfecționate, reîncărcabile electrochimic sau mecanic, va putea oferi noi surse competitive pentru electromobil.

Prin vibrarea mecanică a electrodului de zinc, în timpul încărcării, se previne formarea dendritelor și se poate asigura un număr ridicat de cicluri funcționale (peste 1000).

Utilizarea unui electrolit circulant, cu suspensie de zinc pulverulent, cu stabilizatori coloidali pentru împiedicarea sedimentării produselor de reacție, asigură de asemenea o durată funcțională mărită. După descărcare, anodul consumat poate fi înlocuit sau poate fi regenerat cu ajutorul unui electrolizor montat pe electromobil.

1.4.5.3. Sistemul Al-aer

Acest sistem are două atribute majore: parametri funcționali mai ridicați decît ai altor sisteme de avangardă și costuri mai reduse. În elemente secundare, cu încărcare electrochimică, electrozii de aluminiu au două situații limită cînd electrolitul folosit este o soluție apoasă: ori se acoperă cu o membrană rezistentă și devin pasivi, ori corodează foarte rapid, în cazul soluțiilor alcaline. Cercetătorii japonezi au reușit să asigure o peliculă protectoare electrodului de aluminiu, care cedează la descărcare și se reface în perioadele de repaus, asigurînd o bună conservabilitate. În aceste condiții cuplul aluminiu-aer poate constitui un element secundar.

O altă soluție constă în înlăturarea electrolitului în perioadele nefuncționale, evitîndu-se astfel o coroziune neutilă. Sistemul este mai greoi și mai puțin practic decît cel cu anod acoperit de o suprafață de protecție în timpul repausului.

Firma „Lawrence Livermore National Laboratory" din S.U.A. a realizat un acumulator din familia Al-aer, pentru electromobil, acumulator ce poate asigura autonomii funcționale de valoare ridicată. În loc de reîncărcare, după 400—500 km bateria se realimentează cu apă de robinet (circa 30 l), iar după 1600—4800 km (în funcție de grosimea lor) se înlocuiesc anozii. Durata de înlocuire este de ordinul a 30 minute, valoare mult mai redusă decît o încărcare electrochimică. Întreaga baterie cu toate accesoriile nu depășește 450 kg și poate asigura autonomiile funcționale, menționate, la viteze convenabile (circa 80 km/h).

Compusul de reacție, trihidratul de aluminiu ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) se recuperează și se extrage aluminiul în vederea reciclării lui.

Într-o comunicare de la al 15-lea simpozion internațional privind sursele de putere (Brighton, 1986), Alcan International Limited, Canada) face cunos-

cut că sistemul Al-aer oferă o sursă de energie și putere ridicată. Acest sistem se poate împărți în două clase:

— Cu electrolit salin, avînd energii specifice de 220 Wh/kg și puteri specifice de 30 Wh/kg. Bateriile de acest gen pot participa în sistem hibrid, asociate cu acumulatoare Pb-acide, pentru alimentarea electromobilului.

— Cu electrolit alcalin, avînd energii specifice de ordinul a 400 Wh/kg și puteri de 175 W/kg, pot constitui surse independente. Consumul de aluminiu este mare, însă poate fi recuperat și reciclat.

1.4.5.4. Sistemul Fe-aer

Acest sistem constituie o nouă utilizare a electrodului de fier, într-o variantă care-l propulsează drept un candidat major pentru electromobil. Toate îmbunătățirile electrodului de fier, legate de cuplul Ni-Fe, au contribuit la o mai rapidă materializare a cuplului Fe-aer și la realizarea unor metode experimentale cu rezultate bune.

În Suedia s-au înregistrat progrese importante în această direcție. Baterii de capacitate relativ ridicată (30 kWh) cu energii speifice de ordinul a (70—90) Wh/kg au fost experimentate cu succes. Catozii difuzivi de aer au la bază pulbere de nichel presată cu argint drept element de cataliză. Electrolitul este soluție de KOH, în circuit închis, cu înlocuirea periodică a apei. Oxigenul necesar este asigurat de un curent forțat de aer din care se înlătură CO_2. Bateria are o durată de viață de circa 500 de cicluri, limitată însă de catod. În privința anodului, deși volumul molar al $Fe(OH)_2$ este mai mare decît al fierului, diferența nefiind mare, structura electrodului nu se degradează și face față unor cicluri numeroase.

Elementele Fe-aer cu catod bifuncțional au greutăți reduse și energie specifică mai ridicată.

În S.U.A. s-au realizat baterii Fe-aer cu catozi capabili să transfere curenți de intensitate mare, fără utilizarea unor metale nobile pentru cataliză și s-au obținut energii specifice de peste 100 Wh/kg.

Cercetări avansate cu rezultate bune s-au efectuat în R.F.G., utilizînd catozi cu dublu și triplu strat de oxigen, mărindu-se astfel viteza de reducere și viața elementului. În tabelul 1.84 s-au înscris valorile specifice actuale și de perspectivă pentru cîteva din cuplurile reprezentative cu electrozi de aer.

Tabelul 1.84

Cupluri eletrochimice cu catozi difuzivi de aer

Cuplul electrochimic	Energia specifică [Wh/kg]			Costul energiei furnizate [$/kWh]
	Valoare teoretică	Valori practice		
		actuale	de perspectivă	
Zinc — aer	880	110	150	0,554
Fier — aer	800	100	140	0,450
Aluminiu — aer	5300	280—380	375—500	0,124
Cadmiu — aer	400	70	100	5,720

Costurile specifice sînt informative și s-au dat ca să ilustreze departajarea economică dintre cele mai fiabile sisteme de acest gen. Trebuie subliniat faptul că ele sînt puternic influențate de costurile catodului difuziv de aer și în special de natura și ponderea metalului catalizor din acest catod.

1.4.5.5. Sistemul MnO_2-Zn cu electrolit alcalin

Elemente alcaline cu catozi de MnO_2 au fost preconizate din 1882 și totuși numai în 1949 s-au realizat primele elemente primare cu amestec catodic de MnO_2 și electrolit alcalin. Utilizarea unui vas din oțel ambutisat și a unor materiale active energointensive (MnO_2 electrolitic, zinc electrolitic) într-un singur ciclu funcțional, reduce mult eficiența economică și face ca în numeroase aplicații să fie preferat elementul Leclanché. În 1959 se realizează însă un element MnO_2-Zn, cu electrolit alcalin, capabil să funcționeze într-un număr relativ redus de cicluri încărcare-descărcate (30—50 cicluri). Acest element secundar, cu costuri raportate la ciclul funcțional, devine mai economic decît clasicele elemente primare „uscate" de tip Leclanché. Pentru o bună reversibilitate se recomandă descărcări limitate. Tensiunea de oprire a descărcării se limitează la (1,1—1,0) V/element.

Mecanismul de reacție, sub forma globală, se poate scrie:

$$3MnO_2 + 2Zn + 2H_2O \rightleftharpoons Mn_3O_4 + 2Zn(OH)_2 \qquad (1.100)$$

Tensiunea în circuit deschis are valoarea de (1,5—1,52)V/element ; autodescărcarea este mică (de ordinul a 10% pe an).

Forma constructivă cea mai răspîndită este cilindrică (sau tip buton), dar elementele secundare nu se livrează individual, ci numai asamblate în baterii, într-un container bine etanșat ca să prevină eventualele scurgeri accidentale, în special la sfîrșitul duratei de viață.

Randamentul funcțional este foarte bun și se apropie de 100% cînd încărcarea se face controlat și se întrerupe la momentul corespunzător. Curentul indicat pentru încărcare este C/8 sau C/10, și tensiunea limită este de 1,75 V/element.

Elemente secundare de acest tip se fabrică în S.U.A. (Eveready, Ray-O-Vac, Mallory).

În figura 1.110 s-a ilustrat un element MnO_2-Zn, reîncărcabil.

1.4.5.6. Sistemul Hg-Zn

Elemente secundare Hg-Zn, cu o tensiune de 1,34 V, au fost realizate de S. Ruben (1951), modificînd structura electrozilor din elementele primare.

Sub o formă simplificată reacția de bază se poate scrie:

$$HgO + H_2O + Zn \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Hg + Zn(OH)_2 \qquad (1.101)$$

sau:

$$HgO + Zn \rightleftharpoons Hg + ZnO \qquad (1.102)$$

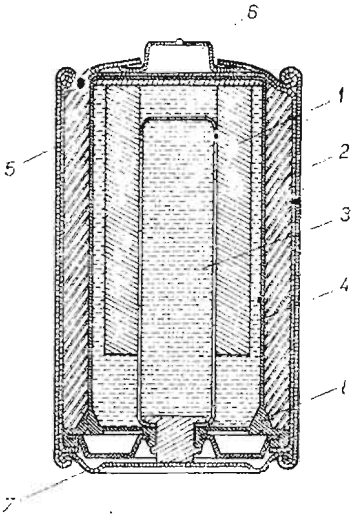


Fig. 1.110. Element MnO_2-Zn:
1 — anodul; *2* — catodul; *3* — rezervorul cu electrolit; *4* — separator; *5* — vas de oțel; *6* — borna pozitivă; *7* — borna negativă; *8* — garnitură de siguranță (cedează la suprapresiuni).

Potențialul anodului: —1,242 V
Potențialul catodului (HgO): 0,098 V
Tensiunea pe element: 0,098 — (—1,242) = 1,34 V

Diferența esențială între un element primar și unul secundar constă în folosirea unui material adițional, care să adsoarbă mercurul format la descărcare, din oxidul de mercur, și să împiedice aglomerarea lui în punți. Ruben a stabilit (patentîndu-și descoperirea) că cel mai indicat material adițional este argintul, dispersat în catod, care împiedică aglomerarea mercurului și îmbunătățește în același timp conductibilitatea acestui electrod.

Mai tîrziu s-a stabilit că utilizarea paladiului, ca element adițional, mărește acceptanța curentului la încărcare.

Se impune, față de elementele primare, un separator microporos mai rezistent la oxidare anodică, inalterabil în timp și cu rol de barieră pentru argintul coloidal care se formează la catod. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu un separator ceramic realizat din comprimarea oxidului de magneziu sub formă de disc și sinterizarea acestuia. Pe lîngă creșterea numărului de cicluri funcționale se păstrează nealterate caracteristicile funcționale Figura 1.111 reprezintă un element secundar Hg-Zn în construcție etanșă.

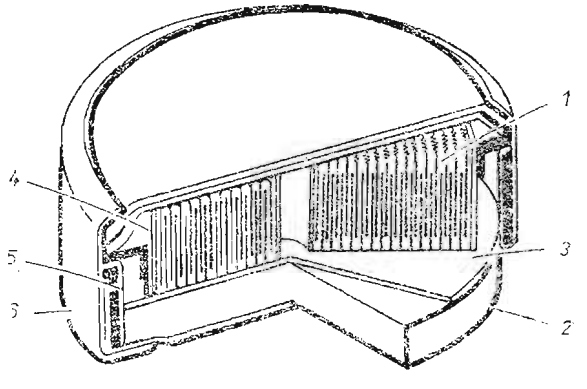


Fig. 1.111. Element mercur-zinc:
1 — anod; *2* — catod; *3* — separator; *4* — electrolit; *5* — vas interior (oțel); *6* — vas exterior (oțel).

1.4.5.7. Sistemul Hg-Cd

Elementele secundare Hg-Cd constituie surse de tensiune joasă (0,9 V) dar s-au făcut remarcate prin conservabilitatea foarte lungă chiar și la temperaturi ridicate și prin palierul de tensiune constantă la descărcare. Astfel de elemente, asociate cu panouri fotovoltaice pentru încărcare, sînt indicate pentru alimentarea aparaturii de explorări spațiale.

Reacția globală este:

$$HgO + Cd + H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Hg + Cd(OH)_2 \qquad (1.103)$$

Potențialul anodic: —0,809 V, cel catodic 0,098 V, iar tensiunea în circuit deschis 0,907 V/element.

Geometria acestor elemente este similară cu cea a cuplului Ni-Cd, (construcții cilindrice și tip baton).

Catodul are o structură și compoziție similară cu cea de la elementele mercur-zinc.

Aceste elemente secundare, de mare fiabilitate, s-a impus în aparatura militară, în echipamente pentru rachete și sateliți, în circuite de siguranță și alte aplicații speciale. Fabricația lor numără firme de prestigiu din S.U.A.: Electrochimica Corp. și secția Ray-OVac a lui E.S.B. Inc.

Fără să fie un cuplu de energie ridicată el este totuși capabil să furnizeze mai multă energie decît alte elemente în condiții de conservare îndelungată Plaja funcțională de temperaturi este destul de largă: —65 ... + 70°C; depozitarea pentru conservare se poate face între 20 și 100°C și vîrfuri de temperatură de 150°C, de scurtă durată, pot fi tolerate fără prejudicii. După o conservare de 3 luni la temperatura de 75°C capacitatea remanentă depășește 95% din valoarea inițială; după o conservare de un an au la 20°C nu se poate determina nici o pierdere de capacitate. Se estimează că un element încărcat își poate conserva, în condiții normale de temperatură și umiditate, capacitatea timp de 10 ani.

S-au determinat, pentru elemente normale, energii specifice de (35—40) Wh/kg, respectiv (170—190) Wh/dm³, valori comparabile cu ale elementelor cu tensiuni nominale mai ridicate. Sub sarcini reduse ele își pun în valoare aproape întreaga capacitate pînă la tensiunea finală de 0,8 V/element.

În plus aceste elemente sînt extrem de robuste. Încercări de șoc, cu accelerații de 30 000 g, nu au afectat nici geometria nici funcționalitatea lor.

1.4.5.8. Alte sisteme alcaline

Sistemul cupru-zinc și cupru-nichel au fost investigate fără să se obțină rezultate remarcabile și fără să se impună în tehnica modernă. Cu toate că sînt mult mai economice decît acumulatorul Hg-Cd, performanțele lor modeste

nu le-au putut face competitive. Pentru ilustrare, redăm tabelar principalii parametri ai acestor cupluri (v. tabelul 1.85).

Tabelul 1.85

Sisteme alcaline cu tensiune redusă

Cuplul electrochimic	Tensiunea [V]		Domeniul de temperatură [°C]	Autodescărcarea pe lună [%]
	U_0	U_s		
Cu-Zn	1,1	0,82—0,70	— 15 ... + 40	20
Cu-Ni	1,0	0,85—0,75	—20 ... + 20	18 ... 25
Hg-Cd	0,91	0,90—0,80	—65 ... + 70	0

2.
MEMBRANE SEPARATOARE

În funcționalitatea acumulatorului electric, separatorul a fost considerat mult timp ca un reper neutru, al cărui volum și masă contribuie la reducerea energiei specifice și mărește costurile de fabricație. De aceea unele construcții vechi se limitau la simple distanțiere între electrozi cu rolul de a împiedica un contact fizic între aceștia și a preveni eventualele scurtcircuite. În acumulatoarele acide, elementele de tip Le, au pînă în zilele noastre în loc de separator niște nervuri de sticlă, realizate odată cu vasul, nervuri care distanțează marginal plăcile de polaritate opusă; la acumulatoarele alcaline, vechile tipuri Ni-Fe, de construcție tubulară utilizau niște vergele de ebonită și apoi de material plastic, cu scopul de a împiedica contactul dintre plăcile opuse; unele din acumulatoarele Ni-Cd cu plăci casetate mai folosesc încă acest sistem. Acest gen de separare poate fi aplicat unor tipuri de mare capacitate, cu rezervă mare de electrolit și cu regimuri de descărcare ușoară. Lipsa separatorului nu reduce însă și rezistența internă pentru că rezistența electrolitului este cu atît mai mică cu cît distanța dintre electrozi este mai redusă. Dar apropierea electrodului nu se poate face fără pericol de scurtcircuit, cu toată existența unor distanțiere. În timp și la solicitări intense plăcile au tendința să se deformeze și între două distanțiere pericolul de scurtcircuit și respectiv de degradare totală a acumulatorului, crește. Pe măsură ce, la capacități egale, s-au solicitat acumulatoare cu dimensiuni tot mai reduse, nevoia unei membrane separatoare s-a impus tot mai mult. S-a constatat apoi că membrana separatoare are un rol determinant nu numai asupra parametrilor funcționali ci și asupra duratei de viață, și o dată cu aceasta asupra eficienței acumulatorului. În regimuri rapide, de exemplu, tensiunea limită de oprire se atinge cu atît mai repede cu cît rezistența internă a acumulatorului este mai ridicată. O membrană cu rezistență electrică redusă permite o descărcare mai profundă sub curenți mai ridicați.

O membrană care constituie o barieră la trecerea ionului de stibiu de la catod la anod, mărește sensibil durata de viață a acumulatoarelor acide. În încercări de laborator, pentru verificarea numărului de cicluri funcționale, același tip de acumulator auto a fost echipat cu membrane separatoare diferite:

— membrană microporoasă din PVC sinterizat (R.S.R.);

— membrană microporoasă de celuloză (Texon Franța);
— membrană microporoasă cu dublu strat (Permalife S.U.A.).

Acumulatoarele echipate cu primele două, tipuri au realizat un număr de cicluri funcționale cuprins între 200 și 320, acumulatoarele echipate cu membrana „permalife" au atins (620—660) cicluri funcționale.

S-a arătat acest lucru pentru a se scoate în evidență importanța separatorului la acumulatoarele electrice, atît din punct de vedere funcțional cît și economic.

Echiparea unei fabricații cu membrane separatoare care să mărească durata de viață de la simplu la dublu echivalează cu o dublare a capacității de producție din punct de vedere al valorii de întrebuințare, la costuri înjumătățite. Din acest motiv institute de cercetare, finanțate de marii producători de acumulatoare, au aprofundat studiul membranelor de separare și ridicat, calitativ, fabricația de acumulatoare spre limite considerate iluzorii cu două decenii înainte.

Se știe, de asemenea, că acumulatorul Ag—Zn, pînă la asimilarea unei membrane care să împiedice trecerea argintului coloidal și formarea dendritelor de zinc, nu a putut depăși bariera a 50 cicluri funcționale. Azi se vorbește curent de realizări cu (200—300) cicluri și se prevede depășirea barierei de 500 cicluri, mai ales pentru descărcări superficiale.

Unui bun separator i se cer următoarele:

— o bună rezistență mecanică pentru toate operațiile tehnologice și o stabilitate dimensională în separarea electrozilor opuși, pentru o plajă largă de temperaturi;

— o cît mai bună conductivitate ionică, respectiv o rezistență redusă la trecerea curentului prin electrolit, fiind un bun izolant electronic;

— o bună rezistență chimică față de electroliți, materialele active din electrozii pe care îi separă și oxidarea anodică din ciclurile de încărcare-descărcare;

— să constituie o barieră pentru particulele coloidale și să prevină migrarea ionilor metalici sau compușilor acestora, de la un electrod la altul;

— să constituie un strat amortizor pentru electrozi la șocurile mecanice din exploatare;

— să aibă o porozitate cît mai ridicată ca să poată constitui o importantă rezervă de electrolit, în special pentru construcțiile etanșe, în poziție răsturnată;

— să fie permeabil la gaz, pentru facilitarea recombinării oxigenului degajat la supraîncărcări, cu hidrogenul electrodului opus, neajuns la încărcare deplină;

— să poată fi realizat în folii subțiri, microporoase, uniforme și omogene;

— să fie suficient de flexibil ca să poată fi realizate „poșete" pentru acumulatoarele acide, sau să se poată înfășura în jurul electrozilor, la acumulatoarele alcaline;

— să nu aibă costuri prohibitive pentru producția de masă și bunurile de larg consum.

Din enumerarea acestor deziderate se înțelege că membranele separatoare sînt în general diferite la acumulatoarele acide de cele de la acumulatoarele alcaline. O membrană foarte bună pentru acumulatorul Ni-Cd

nu poate fi utilizată la acumulatorul acid din simplul considerent că nu rezistă în mediul respectiv. Există însă și membrane rezistente atît în mediul acid cît și în cel alcalin.

2.1. MEMBRANE SEPARATOARE PENTRU ACUMULATOARELE ACIDE CU PLUMB

În trecut, la acumulatoarele acide cu plumb s-au folosit:
— vergele distanțiere;
— membrane macroporoase din ebonită sau folii perforate;
— membrane microporoase din materiale plastice aglomerate și sinterizate.

În prezent, atît vergelele distanțiere cît și membranele macroporoase neasociate au dispărut din fabricațiile curente și nu se vor mai analiza. Se folosesc încă în fabricația de acumulatoare de tracțiune și staționare, numai ca membrane macroporoase asociate cu folii microporoase. Membrana macroporoasă din folie de policlorură de vinil, perforată și ondulată, are rolul de distanțier între electrozi și de a facilita circulația electrolitului pe verticală, iar membrana microporoasă constituie elementul de separare electronică dintre electrozi.

Pentru acumulatorul cu electrozi de plumb se folosesc ca elemente de separare, membrane microporoase din: policlorură de vinil (PVC), din polietilenă, polipropilenă, sau rășini fenolice, rezultate din pulberi fine, aglomerate și sinterizate. Profilul membranei, structurat la aglomerare, se păstrează după sinterizare și asigură distanța preconizată între plăcile electrod în tot timpul duratei de viață. În pulberea fină de material plastic se introduc substanțe formatoare de pori și plastifiante ca să asigure o porozitate cît mai ridicată și parametri mecanici (rezistență, flexibilitate, elasticitate) necesari procesului tehnologic și condițiilor de exploatare.

Membranele de acest gen se pot folosi în strat simplu, sau asociate cu alte membrane, constituind dublu sau triplu strat, în funcție de parametri funcționali ai acumulatorului și condițiile de exploatare.

Un alt tip de membrane microporoase sînt cele realizate pe un suport (împîslitură de celuloză, de poliesteri sau polietilenă) care se impregnează cu o rășină adecvată și după un proces termic de evaporare și calandrare se transformă în folii cu proprietăți de separare corespunzătoare.

2.1.1. MEMBRANE MICROPOROASE, SINTERIZATE

Un polimer pulverulent, de o anumită structură granulometrică, simplu sau amestecat cu substanțe formatoare de pori și plastifiante, este aglomerat, profilat și sinterizat. În cazul utilizării unor aditivi, după sinteri-

zare și tăierea la dimensiune, urmează un proces de spălare, tratare cu substanțe capilar-active, uscare și triere. Cele mai utilizate pulberi sînt policlorura de vinil (PVC), polietilena (PE) și polipropilena (PP). Din PVC, de o anumită calitate și structură, se obțin separatoare cu parametri funcționali superiori și costuri reduse. Procesul tehnologic pentru un astfel de separator, fără aditivi, a fost schematizat în figura 2.1.

Procesul tehnologic și instalațiile sînt relativ simple, dar calitatea separatorului depinde foarte mult de tipul de polimer utilizat în producția de pulberi și de temperatura de sinterizare, care trebuie riguros controlată.

Separatorul microporos din PVC sinterizat a fost extins la toată gama de acumulatoare acide cu electrozi de plumb. După aproape 30 ani de cercetări, experimentări și testări pe serii de fabricație curentă, firma JUNG-FER-Austria a reușit să producă separatoare cu parametri adecvați pentru toate regimurile de curent și pentru toate familiile de acumulatoare acide. Precizîndu-se parametri ideali ai pulberii de PVC și ai tehnologiei de fabricație s-au obținut separatoare cu o excepțională rezistență la oxidare, cu rezistență electrică redusă, rezistente mecanic și apte pentru termosudură, în vederea realizării unui complex-poșetă necesar acumulatorului „fără întreținere".

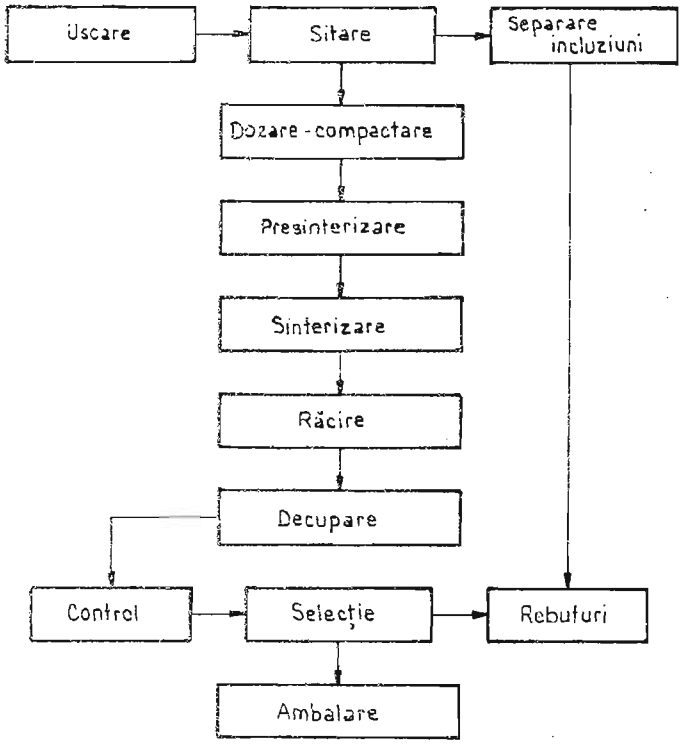


Fig. 2.1. Schema de fabricație a membranelor separatoare microporoase din pvc (fără aditivi).

Parametrii pulberilor de PVC pentru separatori

S-a constatat experimental că nivelul calitativ al separatorului depinde de calitatea pulberilor: granulație și grad de polimerizare. Pulberile de PVC utilizate sînt din emulsie, suspensie sau un amestec emulsie-suspensie în proporție determinată.

Ca să se obțină o membrană cu porozitate ridicată, cu diametre de pori reduse și să aibă proprietăți mecanice și chimice adecvate tehnologiei și solicitărilor în exploatare, se impune o anumită structură și repartiție granulară. În tabelul 2.1. s-a înscris mărimea granulelor și structura pulberilor de PVC pentru generația veche, generația curentă și generația de perspectivă de membrane separatoare.

Tabelul 2.1

Pulberi PVC pentru membrane separatoare

Mărimea granulelor [μm]	Proporția din amestec [%] în separatoarele microporoase		
	Generația veche	Generația curentă	Generația de perspectivă
Peste 125	0,6	0,4	—
60 — 125	3,0	0,2	—
63 — 90	11,0	1,1	0,3
40 — 63	14,3	7,4	2,5
33 — 40	21,1	10,0	7,2
sub 33	50,0	80,9	90

Gradul mediu de polimerizare este ilustrat de indicele K, respectiv lungimea medie a lanțului molecular rezultat la polimerizare. Conform DIN 53726, K are valori cuprinse între 60 și 70.

Variante și dimensiuni

Membranele separatoare pot fi: simplu strat sau multistrat.

Membranele simplu strat sînt:

— netede pe ambele fețe;
— netede pe o față și pe cea opusă nervurate;
— netede pe o față și ondulate pe cea opusă;
— nervurate pe ambele fețe;
— ondulate .

Figura 2.2 ilustrează tipurile de membrană simplu strat. Separatoarele *a*, *b* și *c* se folosesc în general asociate cu alte membrane (folii macroporoase, împîsliturі). Separatorul tip *d* poate avea nervurile verticale sau înclinate; nervurile mari se așază spre catod, iar cele mici (0,2 mm) spre anod. Separatorul ondulat se așază cu onduleul îndreptat pe verticală și poate fi asociat (spre placa pozitivă) cu folii de nețesut.

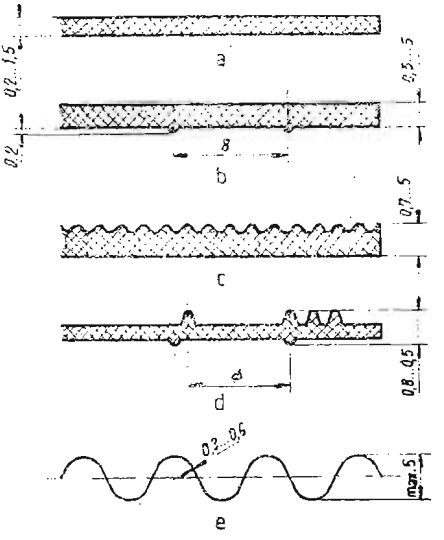


Fig. 2.2. Diferite profile de separatori microporoşi din pvc sinterizat:
a — separator neted pe ambele feţe; *b* — separator neted pe o faţă şi nervurat pe cea opusă; *c* — separator ondulat pe o faţă şi neted pe cea opusă; *d* — separator nervurat pe ambele feţe; *e* — separator ondulat.

Membranele multistrat se folosesc la acumulatoarele care lucrează în condiţii grele de exploatare şi le conferă o mai mare fiabilitate.

Cele mai des folosite sînt membranele dublu strat, realizate dintr-un separator nervurat, tip *d*, căruia i se aplică, cu ajutorul unor adezivi corespunzători sau prin termosudură, o folie (împîslitură) din fibre de sticlă sau fibre poliesterice. Stratul adăugat se aşază spre catod, şi are, printre altele, rolul de a împiedica masa activă să se desprindă pe parcursul ciclurilor de încărcare-descărcare. Această folie constituie un strat amortizor la şocurile din exploatare. Figura 2.3 reprezintă, schematic, un astfel de separator.

În figura 2.4 s-a ilustrat un separator cu trei straturi. Peste separatoru de bază, din PVC microporos-sintetizat, se aplică prin lipire o folie de PVC perforată şi peste această folie, împîslitura din fibre de sticlă sau poliesteri.

Dimensiunile separatorilor variază în raport cu plăcile electrod pe care le separă. În general, separatorul excede înălţimea plăcilor electrod cu (10—15) mm, iar lateral, depăşeşte lăţimea plăcilor cu cîte (5—7) mm.

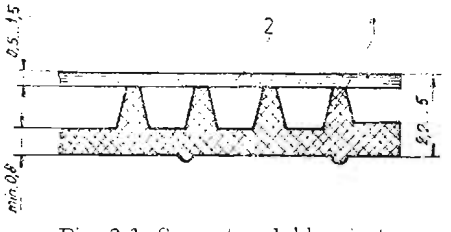


Fig. 2.3. Separator dublu strat:
1 — suport microporos; *2* — împîslitură.

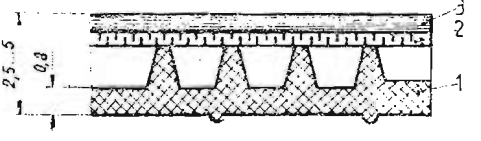


Fig. 2.4. Separator cu trei straturi:
1 — separatorul suport (microporos); *2* — folie de pvc, perforată de (0,35—0,05) mm; *3* — împîslitură din fibre de sticlă sau poliesterice.

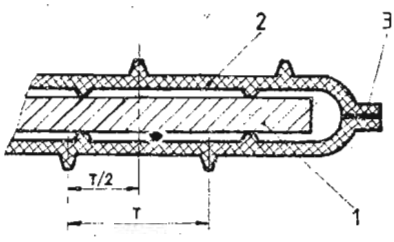


Fig. 2.5. Secțiune orizontală într-un ansamblu electrod pozitiv-separator poșetă:
1 — electrodul; *2* — separatorul poșetă; *3* — sudura laterală cu ultrasunete.

Toată gama de separatoare, fabricate de JUNGFER-Austria, are următoarele plaje de dimensiuni:

înălțime: (25—1 200) mm
lățime: (20—750) mmm
grosime: (0,2—5) mm

Separatorul tip poșetă, folosit pentru acumulatoarele fără întreținere conferă o mai mare stabilitate masei active pozitive, împiedică formarea plumbului spongios și apariția scurtcircuitelor laterale sau la baza electrozilor. Se realizează din separatorul simplu strat, nervurat pe o singură față sau pe ambele fețe, prin sudură cu ultrasunete (v. fig. 2.5).

Considerații tehnico-economice

a) Separatorul obținut cu tehnologii similare din pulberi de polietilenă, polipropilenă sau rășini fenolice, conduce la rezultate similare însă cu costuri de fabricație mai ridicate:

— cu circa 25% la separatorul din polietilenă;
— cu (30—35)% la cel din polipropilenă;
— cu peste 50% la cel din rășini fenolice.

Aceste costuri s-au estimat, considerînd că se consumă aceeași cantitate de material și se folosește aceeași tehnologie.

b) Separatorul microporos din PVC, încercat pe acumulatoare de demaraj conferă acestora parametri superiori valorilor impuse de normative (v. tabelul 2.2).

Tabelul 2.2

Performanțele realizate pe acumulatorul 12 V — 36 Ah

Parametrul	Prevăzut DIN 723 11 fila 7 (valori minime)	Realizat
Capacitatea C_{20} pînă la 10,5 V [Ah]	36	37,5
Acceptanța de curent la °C sub 14,4 V după 10 minute [A]	7,2	8,5
Descărcarea la — 18°C cu 175 A		
— tensiunea după 30 s [V]	9,0	9,40
— durata pînă la tensiunea de 6 V [s]	180	200
Cicluri de supraîncărcare:		
100 h încărcare cu 3,6 A cu staționare de 68 h la + 44°C pînă cînd descărcarea la — 18°C cu 175 A, pînă la 6 V/baterie durează sub 30 s [număr de cicluri]	6	peste 10
Valoarea autodescărcării după depozitare de 28 zile la + 27°C [%]	maxim 25	2—3

c) Tehnologia de realizare este energointensivă. Linia de fabricație are o putere electrică instalată de (20—40)kW, exceptînd accesoriile și de aceea cercetătorii sînt în căutarea unor membrane separatoare cu calități egale sau superioare însă cu consumuri de energie mai reduse.

d) Tehnologia este poluantă cu toate măsurile luate pentru evitarea răspîndirii pulberilor în atmosferă, iar abaterile de structură ale pulberilor, ca și cele de regim termic la sinterizare, influențează și nivelul calitativ și procentul de rebuturi. Separatorul prea sinterizat are porozitate redusă și în consecință rezistența electrică mare, iar insuficient sinterizat devine casant și în operațiile tehnologice apar fisuri ce ies în evidență după punerea în funcțiune a acumulatorului. În aceste condiții este greu de realizat un nivel de calitate constant și o fiabilitate garantată.

2.1.2. ALTE TIPURI DE MEMBRANE MICROPOROASE

În afară de tehnologia de sinterizare cu structură autoportantă, s-au abordat procedee de sinterizare pe suport macroporos, cu proprietăți chimice și mecanice corespunzătoare. Suportul macroporos (nețesut de celuloză, fibre poliesterice, împîslitură de polietilenă ș.a.) reprezintă elementul de rezistență, iar stratul adăugat prin acoperire, pulverizare sau imersie îi conferă microporozitatea.

• **Separatorul** din celuloză impregnată (cu denumirea comercială „texon" în Franța, „Stelco" în S.U.A.), are calități remarcabile. El se poate nervura prin laminare, după procesul de uscare, prin suprapunerea unor fire calibrate de material plastic, termoaderent, sau prin presarea unor nervuri din pulberi sinterizate acestora (fig. 2.6).

Parametrii acestui separator rezultă din tabelul 2.3 (tabel comparativ),

• **Separatorul gofrat, tip YUMICRON,** fabricat de YUASA BATTERY INC (S.U.A.— California) este un separator de vîrf, cu tehnologie curată, de mare productivitate, în flux continuu automatizat. Procesul tehnologic, schematizat, are desfășurarea din figura 2.7.

Deși grosimea foliei este foarte mică (0,17—0,2)mm, înainte de gofrare și 0,8 mm grosime totală, după gofrare), separatorul are o foarte bună rezistență mecanică și chimică datorită materialelor de bază utilizate: fibre de polipropilenă sau poliesterice pentru nețesut și PVC sau PE dizolvate pentru impregnare.

Procesul tehnologic este mai curat și mai simplu decît al altor membrane, volumul de materiale mai redus și eficiența economică superioară

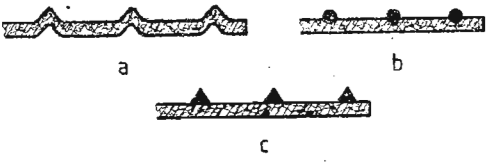


Fig. 2.6. Membrane separatoare din celuloză impregnată:
— cu nervuri imprimate; *b* și *c* — cu nervuri suprapuse.

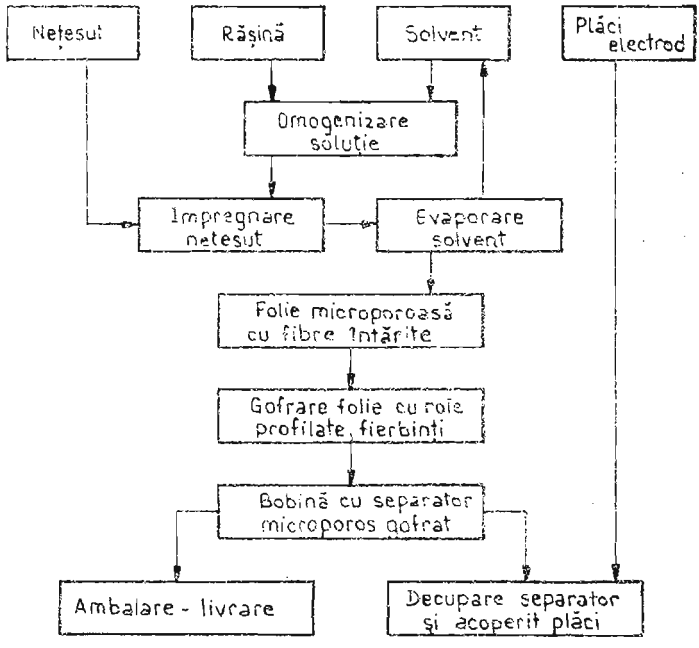


Fig. 2.7. Schema tehnologică pentru separatorul microporos gofrat (tip YUMICRON).

În figura 2.8 s-a schematizat procesul tehnologic pentru separatorul de hîrtie impregnată și pentru cel de cauciuc microporos.

● **Separatorul microporos din polietilenă.** Acest separator are o tehnologie la fel de simplă cu a separatorului gofrat, tip YUMICRON, fără să folosească însă un strat suport din nețesut. El constă dintr-un amestec omogen de pulberi de polietilenă cu silice atomizată. După încălzire și extrudere se obține o structură granulară, care se supune unui nou proces de extrudere sub formă de folie. Aceasta, după calandrare, se nervurează și se obține grosimea totală impusă de distanța prevăzută între electrozi.

Acest tip de separator se poate termosuda pentru a se obține formatul poșetă destinat acumulatorului fără întreținere, cu performanțe funcționale și fiabilitate superioară.

Din tabelul 2.3 rezultă parametri foarte apropiați cu ai membranelor microporoase tip YUMICRON. Tehnologia și materialele de bază fac posibilă asimilarea lor în țară. Trebuie subliniat că pentru separatorul cu suport de nețesut (YUMICRON) este necesară o membrană de calitate, cu structură uniformă, altfel apar pori deschiși care permit apariția scurtcircuitelor în exploatare.

O variantă îmbunătățită a separatorului din cauciuc microporos este separatorul permalife (Standard Electric Company Inc — San Antonio S.U.A). Un amestec de pulbere de siliciu din diatomee cu latex de cauciuc

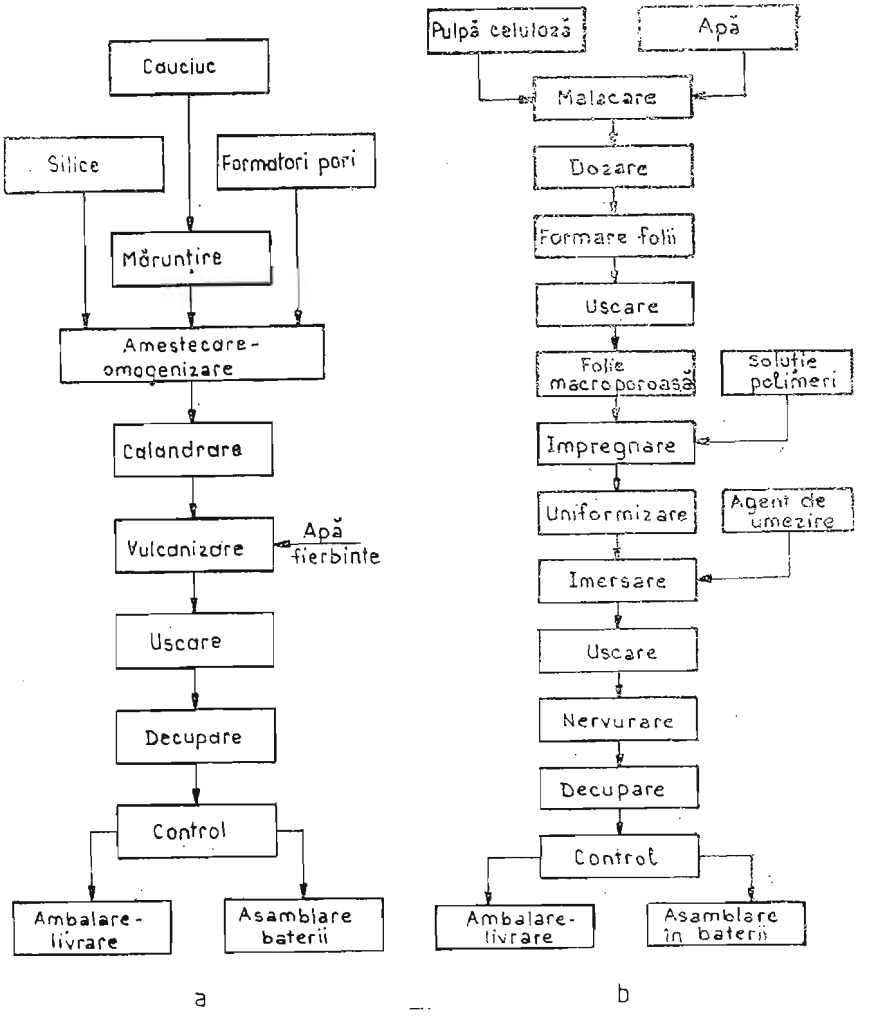


Fig. 2.8. Scheme tehnologice:
a — separatorul microporos cu latex de cauciuc; *b* — separatorul de hîrtie.

formează membrana microporoasă, peste care se suprapune un strat de fibre din sticlă dispuse la 45° față de înălțimea separatorului. Procesul de malaxare-omogenizare-laminare-vulcanizare-acoperire cu fibră de sticlă-decupare-control, este în flux continuu și de mare productivitate. Separatorul constituie un filtru care blochează trecerea ionului de stibiu și împiedică infestarea plăcilor anod. Fiind elastic, permite un montaj strîns și este foarte indicat pentru acumulatoarele solicitate în condiții grele. Acest separator conferă durata de exploatare cu 110—130% mai mari decît cele realizate cu separatoarele clasice (v. fig. 2.9).

Tabelul 2.3

Parametrii specifici ai diferitelor tipuri de separatoare microporoase

Parametrul	Tipul de separator				
	PVC sinterizat JUNGFER	Hîrtie impregnată	Cauciuc microporos	Polietilenă microporoasă	Separator gofrat YUMICRON
Rezistența: la tracțiune [kg/cm²]	81	98	92	54	78
la presiune [kg/cm²]	2	2,8	2,7	3	8
Greutate specifică [g/m²]	460	320	420	130	90
Volumul specific [cm³/m²]	320	295	310	96	60
Porozitatea [%]	50	65	64	62	60
Rezistența electrică [Ωcm²]					
— la + 25°C	0,12	0,16	0,15	0,10	0,08
— la — 18°C	0,26	0,37	0,32	0,21	0,16
Diametrul mediu al porilor [μm]	8,5	36	2	1,2	0,9
Rezistența la oxidare	f. bună	bună	f. bună	f. bună	f. bună
Capabilitatea confecționării separatorului poșeră	da	nu	nu	da	da

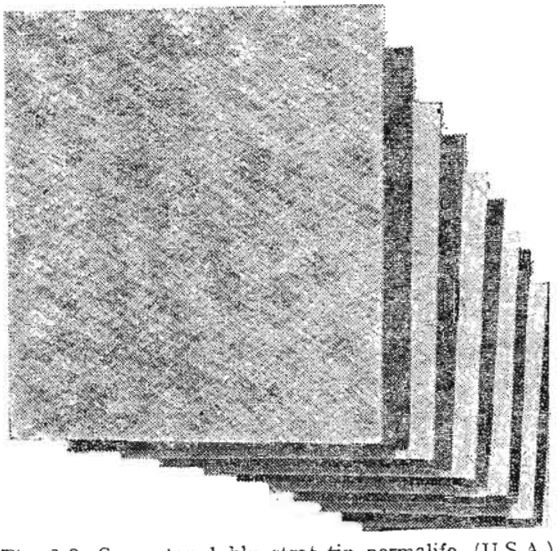


Fig. 2.9. Separator dublu strat tip permalife (U.S.A.).

2.2. MEMBRANE SEPARATOARE PENTRU ACUMULATOARE ALCALINE

2.2.1. SEPARATOR DIN NEȚESUT (ÎMPÎSLITURĂ) ADSORBANT

La început s-au folosit în special la elctrozii tubulari sau casetați, spini distanțieri. Pe măsură ce volumul elementului s-a redus, și implicit distanța între electrozi s-a micșorat, spinii distanțieri mai subțiri au fost asociați cu membrane țesute,

din bumbac sau nylon, uneori dublate de o folie de celofan. La tipurile mai noi de acumulatoare spinii au fost înlocuiți și folia de celofan a fost prinsă între două straturi de țesut sau din împîslitură nețesută.

La elementele în care din motive funcționale (reducerea supraîncărcării) electrolitul trebuie folosit în cantitate cît mai redusă, ca el să poată fi în contact cu toată suprafața electrozilor, se impun membrane de tipul nețesut care să fie permanent impregnate, de natură celulozică, mai tîrziu, pe măsură ce solicitările și durata de viață au crescut, s-au impus noi soluții: împîsliturі din fibre sintetice (poliamide). Pentru electrozii sinterizați cu solicitări mari și temperaturi de lucru mai ridicate s-a impus nețesutul din fibre de polipropilenă sau asbest. În tabelul 2.4 s-au înscris cîteva tipuri de membrane din nețesut și acumulatoarele alcaline la care se folosesc.

Tabelul 2.4

Membrane din nețesut pentru acumulatoare alcaline

Materialul de bază	Grosimea aproximativă [mm]	Greutatea aproximativă [g/m²]	Tipul de acumulator la care se folosesc
Bumbac	0,22	90	mercur-zinc
Nylon	0,22	60	nichel-cadmiu
Polipropilenă	0,16	67	Ni-Cd și Ag-Zn
Dynel	0,02	17	Ag-Zn prin înfășurare
Hîrtie de azbest	0,09	65	Pentru utilizări cu temperatură ridicată
Nylon-dynel și bumbac	0,07	26	Diverse
Celuloză + nylon	0,27	90	nichel-cadmiu

2.2.2. SEPARATORI DE TIPUL FILM SAU FOLIE MICROPOROASĂ

Filmul sau folia microporoasă este un material de grosime determinată, cu pori distribuiți cît mai uniform, cu diametrul 0,01—3 μm. Folia se deosebește de filmul microporos prin grosime (sub 0,05 μm grosime se consideră film și peste această valoare, folie).

Primele folii microporoase au fost realizate din cauciuc sau nitroceluloză, dar acestea nu s-au folosit ca separatori în acumulatoarele alcaline. Primul separator, cu structură microporoasă, din material plastic, este relizat în Franța (1936) din rășini vinilice sau copolimerii acestora ca derivați ai acidului acrilic.

În prezent foliile microporoase se realizează prin diferite procedee din pulberi de PVC, polietilenă (PE) sau polipropilenă (PP).

Un procedeu, propus în 1942 într-un patent american, folosit astăzi în majoritatea fabricațiilor de vîrf cunoscute, este cel de sinterizarea pulberilor de PVC sau polietilenă. În acest procedeu calitatea separatorului depinde de temperatura de sinterizare și tipul de polimer folosit la prepararea pulberii de PVC.

Caracteristicile unor folii cu structură microporoasă au fost date în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5

Folii microporoase pentru acumulatoare alcaline

Materialul de bază	Grosimea aproximativă [mm]	Rezistivitatea [Ωcm]	Porozitatea [%]	Diametrul porilor [μm]
polietilena	0,065	3—5	60—85	1,0—2,5
PVC — Synpor	0,150	3—6	60—70	0,5—0,7
PVC — Porvic I	0,500	3—4	60—80	0,2—0,4
Dynel - Polipor	0,080	6—12	60—70	0,1—0,4
Dynel - Acropor	0,110	6—12	60—75	0,1—0,5

Dimensiunea porilor, porozitatea, rezistența mecanică și chimică fac ca aceste folii să poată fi folosite la separarea electrozilor (în special la acumulatoarele Ni-Cd), cu bune rezultate funcționale. Pentru acumulatoarele Ag-Zn ele se folosesc adeseori asociate cu alte filme microporoase sau cu membrane.

2.2.3. SEPARATORI DE TIPUL MEMBRANĂ SEMIPERMEABILĂ

Membrana, definită ca o barieră imperfectă între două medii (de natură diferită sau de concentrații diferite) are tot o structură microporoasă, însă cu pori de diametru foarte mic (sub 0,01 μm).

Membranele folosite în acumulatoarele alcaline sînt din materiale naturale modificate sau nemodificate și din materiale sintetice. Membranele din materiale naturale sînt, în general, gonflabile în electroliți (celuloza cu toate derivatele sale, cauciucul, gelurile ș.a.); cele sintetice sînt negonflabile sau ușor gonflabile, prin modificarea lanțului de polimeri.

O membrană folosită în special pentru acumulatoarele Ag-Zn este celofanul, de cele mai multe ori integrat în separatoare multistrat.

Rezultate foarte bune în separarea electrozilor la acumulatoarele alcaline se obțin cu membrane de tipul semipermeabil, care permit trecerea unor ioni și constituie barieră pentru ionii opuși. O astfel de membrană-barieră pentru argintul coloidal a fost utilizată cu succes la acumulatoarele Ag-Zn.

Membranele semipermeabile sînt obținute prin tratamente speciale:

— foliile de celuloză sînt tratate cu soluții apoase de nitrat de argint și acetat de sodiu;

— foliile de polietilenă ozonizate se tratează cu acid acrilic sau cu acetat de vinil, într-o altă variantă folia de polietilenă se iradiază și apoi se tratează cu acid acrilic și divinil-benzen, realizîndu-se o reticulare.

În tabelul 2.6 s-au trecut caracteristicile unor membrane semipermeabile folosite la acumulatoarele alcaline.

Tabelul 2.6

Membrabne semipermeabile

Materialul de bază	Grosime aproxim. [mm]		Rezistivitatea [Ωcm]	Porozitatea [%]	Diametrul porilor [μm]
	uscată	umedă			
Celofan	0,025	0,071	7—9	90—92	0,0025—0,0030
Celofan rezistent la oxidare	0,086	0,200	7—9	80—90	0,0025—0,0035
Celofan modificat	0,064	0,079	20—40	50—60	0,0060—0,0090
Polietilenă modificată	0,028	0,036	20—40	50—70	0,0060—0,0080

2.2.4. SEPARATORI ANORGANICI

Membranele separatoare de natură organică nu rezistă mult timp (mai ales la temperaturi mai ridicate) oxidării anodice și acțiunii argintului coloidal. Din cauza degradării acestora, acumulatorul Ag-Zn are o durată de viață mai redusă decît a celorlalte cupluri alcaline. Pentru ieșirea din impas, cercetătorii au luat în studiu membranele anorganice și au rezultat două tipuri de separatoare: rigid și flexibil.

• **Membrane separatoare rigide.** Sînt de natură ceramică, avînd la bază pulberi de aluminosilicați. Pulberi fine de ardinul a 10 μm sînt deferizate, trecîndu-le printr-un cîmp magnetic de intensitate mare. După uscare (conținutul de apă sub 0,5%) se presează în forma dorită și apoi se sinterizează. Cu astfel de separatoare temperatura de lucru a unui acumulator poate atinge, fără urmări negative, 150°C și se pot efectua numeroase cicluri de încărcare-descărcare profundă. Marele neajuns al acestui tip de separator este fragilitatea lui și faptul că la șocuri puternice nu protejează electrozii, neamortizînd impactul.

• **Membrane separatoare flexibile.** Separatorul rigid dă rezultate bune în numeroase aplicații speciale, dar el necesită o nouă concepție de element. Separatorul flexibil poate fi adaptat structurilor actuale, înlocuind celofanul sau alte membrane organice microporoase. În procese tehnologice de mare productivitate foliile, sau benzile, se pot obține la costuri de fabricație reduse.

Pulberile anorganice (aluminosilicații), preparați ca pentru presare și sinterizare, se combină, într-o proporție redusă, cu polimerul adecvat (chimic rezistent la soluția concentrată de KOH și rezistent la temperaturile de lucru impuse și corespunzător procesului tehnologic).

Cu ajutorul unui solvent, corespunzător polimerului ales, se prepară o pastă din care se obține, prin extrudere în proces continuu folia sau banda flexibilă de grosimi cuprinse între 0,1 și 0,5 mm.

În tabelul 2.7 se dau cîteva caracteristici ale separatoarelor anorganice rigide și flexibile.

Tabelul 2.7

Caracteristici ale unor membrane separatoare anorganice rigide și flexibile

Parametrul	Separatorul anorganic		Observații
	rigid	flexibil	
Absorbția de apă [%]	9,5—25	12—150	
Rezistivitatea [Ω· mc]	4,5—16,8	5—16	Celofanul are valori de 13 ... 35
Rezistența la trecerea argintului după 30 zile, la 25°C [mgAg/cm²]	0	1,22 ... 1,95	Celofanul are valori 31,2 după 6 h
Penetrația zincului prin separator [h/mm]	66	45,5—55	Pentru celofan penetrația este de 45 h/mm

În brevetul francez 2412173 din 13. 12. 1978 se propun alte tipuri de membrane separatoare flexibile, cu bună stabilitate funcțională, rezistente la oxidare și la pătrunderea zincului sub formă de dendrite. Tehnologia de fabricație este accesibilă unui proces continuu mecanizat și automatizat. În esență, se propune realizarea unei membrane dintr-un amestec de carbonat sau hidrocarbonat de nichel, cesiu, magneziu sau calciu cu un liant polimeric. Structura acestei membrane poate fi autoportantă sau aplicată pe un suport inert și poros. Aplicarea se poate face prin acoperire, prin imersie, prin pulverizare sau prin extrudere.

Un astfel de separator este realizat prin acoperirea unei folii poroase de polipropilenă, groasă de 0,08 mm cu o pastă vîscoasă formată din: 16,5% carbonat bazic de nichel ($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2\, 4H_2O$); 12,5% pulbere de nichel carbonic, 4% carbură de fier (Fe_3C), 11,0% emulsie PTFE 54%, 56,0% apă.

După uscare, timp de 1 h la 70°C și calandrare se obține o folie uniformă de 0,4 mm grosime, care se imersează în soluție de KOH, 40%, timp de 1h, se spală și apoi se usucă, obținîndu-se o membrană separatoare cu rezistivitate de 26 Ω cm.

La un element Ni-Zn, în care electrodul pozitiv a fost introdus într-un astfel de separator tip poșetă, după 550 de cicluri funcționale nu s-au constatat degradări, perforări sau incluziuni în separator.

La un element similar, echipat cu separator din polipropilenă microporoasă, după 5 cicluri funcționale au apărut scurtcircuite dendritice. Elementul echipat cu separator clasic de celuloză a căzut din cauza scurtcircuitelor după 40 cicluri.

Asimilarea și perfecționarea separatorului anorganic a relansat acumulatoarele cu electrozi de zinc (Ag-Zn și Ni-Zn), îmbunătățindu-le substanțial performanțele.

Acumulatorul Ag-Zn cu separatoare anorganice au parametri funcționali incomparabili mai buni decît cei realizați cu membranele organice, respectiv:

— durata de viață, în descărcări superficiale, poate atinge 2500 cicluri;

— numărul de descărcări profunde (100%) este mai mare de 100;

— la temperaturi ridicate (100°C) în descărcări superficiale s-au depășit 550 cicluri;

— după 5 luni de conservare în stare încărcată nici integritatea separatorului și nici capacitatea nu au fost afectate.

Membranele anorganice se pot folosi atît pentru micro și mini acumulatoare, cît și pentru acumulatoarele de capacități mari, îmbunătățindu-le mult fiabilitatea, eficiența funcțională și costurile/Ah. ciclu.

2.2.5. SEPARATOR BARIERĂ MULTISTRAT

În acumulatorul Ag-Zn, în special și în toate acumulatoarele alcaline, în general, în vecinătatea electrodului de Ag, respectiv a catodului, se recomandă plasarea unui strat-membrană poros, subțire și chimic rezistent la procesul de oxidare anodică din timpul încărcării. Stratul următor și în special cel plasat în vecinătatea zincului, trebuie să fie rezistent mecanic și să împiedice pătrunderea dendritelor de zinc la încărcări prelungite sau supraîncărcări.

Se recomandă, în loc de un singur strat mai gros, mai multe straturi subțiri, care însumate dau o grosime mai mică sau cel mult egală, din următoarele considerente:

a) Un separator gros poate avea zone slabe, dar suprapunînd mai multe membrane subțiri este puțin probabil ca zonele slăbite să aibă aceeași poziție.

b) Suprafața separatorului are adeseori proprietăți diferite de cele ale interiorului: porii sînt mai mici, materialul mai dens și mai uniform și caracteristicile chimice și mecanice superioare. S-a constatat că dacă un separator de celuloză a fost străpuns superficial, traversarea lui se face rapid, iar dacă întîlnește al doilea strat de celuloză creșterea încetează.

Folosind, spre catod, mai multe folii barieră pentru trecerea argintului coloidal și rezistente la oxidare, iar spre zinc mai multe straturi fine de celuloză, durata funcțională a acumulatoarelor crește substanțial.

2.3. PROPRIETĂȚILE SEPARATORILOR ȘI METODE DE TESTARE

Separatorii au de înfruntat, în decursul vieții acumulatoarelor, acțiunea oxidantă în procesul de încărcare, presiunea provocată de variația de volum a electrozilor și fenomenul de îmbătrînire, în timp, a membranelor din material plastic. În toate aceste situații separatorul simplu, sau

în straturi multiple, trebuie să-și păstreze parametri specifici. Pentru evaluarea comportării în timp a separatoarelor și verificarea calităților de membrană se efectuează:

— încercări de rezistență mecanică,
— încercări de stabilitate (chimică și mecanică);
— determinări de porozitate;
— verificarea rezistenței electrice în condiții similare celor de funcționare;
— verificarea absorbției, a vitezei de impregnare și a retenției de electrolit;
— verificarea difuziunii de electrolit și a materialelor active.

Rezistența mecanică

Rezistența mecanică, pentru a putea fi reproductibilă trebuie determinată în condiții bine precizate. Epruvetele, de dimensiuni specificate în actele normative, se aleg cu grijă, înlăturîndu-se cele cu fisuri, goluri, zone rarefiate (vizibile la controlul optic). Rezistența la rupere depinde de temperatură, umiditate, viteza încercării, dimensiunea epruvetei. Valoarea rezistenței, în stare uscată, diferă mult de cea determinată în stare umedă, mai ales la membranele pe bază de celuloză.

Viteza de rupere și temperatura trebuiesc precizate la aceste încercări, pentru eșantioane umede determinarea se face după ce epruvetele au fost păstrate 1 h în apă distilată. Dacă se urmărește influența electrolitului, eșantioanele alese cu atenție, se imersează 24 h în electrolitul de concentrație și temperatură vizată, apoi se spală în apă distilată de aceeași temperatură, pentru îndepărtarea oricărei urme de electrolit, după care urmează încercarea.

Încercările se efectuează pe minim zece eșantioane și se iau în considerare valorile medii (din calculul mediei se elimină valorile extreme).

Rezistența la întindere, exprimată uzual în daN/cm², se notează cu σ_i și se calculează cu formula:

$$\sigma_i = \frac{F\,[\text{daN}]}{A\,[\text{cm}^2]}, \tag{2.1}$$

în care forța F este forța aplicată epruvetei cu viteza de creștere specificată [m/s], iar A — aria epruvetei (lățimea × grosimea) exprimată în cm².

Rezistența la presiune se face aplicînd membranei, de o suprafață determinată (de exemplu, 12 cm²), o presiune a cărei valoare crește ușor. Valoarea presiunii la care cedează membrana (P) este luată în calcul pentru determinarea rezistenței (σ_p):

$$\sigma_p = \frac{P\,[\text{daN}]}{A\,[\text{cm}^2]}. \tag{2.2}$$

În figura 2.10 este schițat un tip de dispozitiv folosit pentru determinarea rezistenței la presiune.

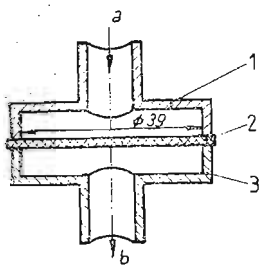


Fig. 2.10. Schema dispozitivului de încercare la presiune a membranelor separatoare:
1 şi *3* — părţile între care se strînge membrana; *2* — membrană (uscată, umezită sau în electrolit, la o temperatură dată); *a* şi *b* — sensul de intrare, respectiv evacuare a presiunii.

Rezistenţa la penetrare este importantă, în special, pentru membranele folosite în cuplurile Ag-Zn sau Ni-Zn. Un dispozitiv de forma celui din figura 2.11 indică valoarea de străpungere a membranei, în daN, care reprezintă tocmai rezistenţa la penetrare.

Rezistenţa la îndoire se calculează în două moduri: — pentru membranele casante (PVC-sinterizat, hîrtie impregnată, răşini fenolice ş.a.) se determină prin îndoirea separatorului în jurul unor bare cilindrice; cu cît ruperea are loc la un diametru mai mic cu atît rezistenţa se consideră mai bună. Diametrul respectiv caracterizează rezistenţa la îndoire.

— pentru membranele flexibile, rezistenţa se caracterizează prin numărul de îndoiri, sub un unghi de 90°, pînă ce se produce ruperea.

Stabilitatea chimică şi mecanică

Una din cele mai vechi încercări pentru caracterizarea stabilităţii unui separator a fost măsurarea variaţiei dimensionale în condiţii funcţionale ale acestuia. În electrolit, de diferite concentraţii şi temperaturi, un separator poate creşte dimensional, se poate gonfla sau se poate contracta. În acest ultim caz, separatorul fiind strîns între electrozi, pot apărea fisuri şi pe linia lor se pot instala scurtcircuite. Gonflarea poate favoriza penetraţii de dendrite, rezistenţa la străpungere fiind sensibil micşorată.

S-au propus mai multe încercări accelerate pentru determinarea stabilităţii chimice sau mecanice, în raport de membrană şi de electroliţi. Cele

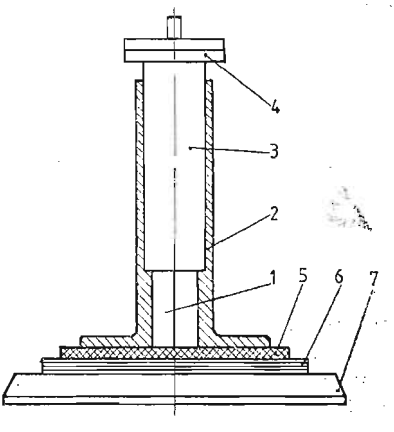


Fig. 2.11. Dispozitiv de încercare la străpungere:
1 — ac de străpungere; *2* — ghidajul; *3* — culisa; *4* — greutăţi etalonate, variabile; *5* — membrana de testat; *6* — împîslitură; *7* — suport.

mai realiste încercări sînt cele în care separatorul este plasat în condițiile funcționale extreme ale unui acumulator. De exemplu, membranele destinate acumulatoarelor Ag-Zn, se plasează în soluții KOH saturate cu Ag_2O, la temperaturi de 50°C, 75°C sau 100°C, pentru o perioadă de timp determinată (12, 24 sau 36 ore). Evaluarea stabilității se face: prin determinarea pierderii de greutate, prin modificarea dimensiunilor, prin reducerea în procente a rezistenței la întindere.

Pierderea de rezistență ($\Delta\sigma$) rezultă din:

$$\Delta\sigma\,(\%) = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1}\,100, \qquad (2.3)$$

unde: σ_1 este valoarea rezistenței inițiale; σ_2 — valoarea rezistenței după tratarea chimică.

Pentru membranele destinate acumulatoarelor acide, separatoarele se mențin 24 sau 48 h în soluție de acid sulfuric cu densitatea de 1,28 sau 1,40 g/cm^3, la temperatura de 45°C. Pierderea de greutate, modificarea dimensională sau pierderea de rezistență, calculată cu relația (2.3) sînt elemente ce caracterizează stabilitatea.

Porozitatea

Cu cît porozitatea este mai mare cu atît fluxul liber de ioni dintre electrozii de polaritate opusă este mai ridicat, și separatorul constituie o barieră mai ușor de trecut. În același timp însă dimensiunea porilor trebuie să fie cît mai mică pentru a împiedica migrarea particulelor materiale, chiar cînd acestea sînt reduse la dimensiuni coloidale.

Pentru determinarea porozității de volum se folosesc mai multe metode. Cînd porii au dimensiuni macroscopice și membrana nu este influențată de electrolit se poate folosi metoda infuziei cu mercur sau metode legate de permeabilitatea gazelor. Cum însă majoritatea membranelor sînt afectate dimensional de electroliți (în special, membranele cu structură celulozică sau împîsliturile absorbante) se preferă metodele picnometrice cu lichid. Dacă lichidul utilizat este apa se consideră că diferența de greutate dintre separatorul neîmbibat și același eșantion îmbibat cu apă reprezintă volumul porilor. Porozitatea de volum, exprimată în procente este:

$$W\,[\%] = \left(1 - \frac{d_a}{d_r}\right)100, \qquad (2.4)$$

unde: d_a este densitatea aparentă, iar d_r cea reală, determinată prin metoda picnometrică.

Dacă se folosește alt lichid se poate afla volumul porilor pe unitatea de suprafață a separatorului, împărțind greutatea lichidului din această unitate de suprafață cu densitatea lui.

În afară de porozitatea unei membrane este important să se determine diametrul mediu al porilor și diametrul maxim al acestora. Metoda se bazează pe teoria curgerii laminare a unui lichid prin tuburi capilare. Volumul lichi-

dului ce trece printr-un tub capilar sub o presiune p, într-un timp t este dat de relația:

$$v = \frac{\pi d^4 pt}{128\, nl}, \tag{2.5}$$

în care: d este diametrul tubului; p — presiunea lichidului; t — durata; n — vîscozitatea lichidului și l — lungimea tubului.

Volumul de lichid care trece printr-o unitate de suprafață este de z ori mai mare dacă numărul de tuburi pe unitatea de suprafață este egal cu z. Valoarea medie a lui z rezultă din:

$$z = \frac{\text{volumul porilor pe unitatea de suprafață}}{\text{volumul unui singur por}}.$$

Volumul porilor de pe o unitate de suprafață este:

$$w = \frac{\text{greutatea lichidului pe unitatea de suprafață}}{\text{densitatea lichidului}}.$$

Valoarea lui z rezultă din:

$$z = \frac{w}{\frac{\pi d^2}{4}\, l}. \tag{2.6}$$

Volumul de lichid ce trece printr-o unitate de suprafață:

$$V = vz = \frac{\pi d^4 pt}{128\, nl} \frac{w}{\frac{\pi d^2}{4} l} = \frac{d^2 ptw}{32\, nl^2}. \tag{2.7}$$

De aici rezultă diametrul mediu al porilor:

$$d = 4l \sqrt{\frac{2nV}{ptw}}. \tag{2.8}$$

Dacă lichidul utilizat este apa, timpul de curgere 1 oră, și înălțimea coloanei de apă constantă și egală cu h, cantitatea de lichid, colectată într-un cilindru gradat reprezintă volumul V, măsurat în cm^3. Coeficientul de curgere prin separator, notat cu K, are valoarea:

$$K = \frac{VS}{Ah}, \tag{2.9}$$

unde: V este volumul de apă curs într-o oră, S — grosimea separatorului; A — aria separatorului [cm^2] și h — înălțimea coloanei [cm].

Cu aceste valori, diametrul mediu rezultă din ecuația:

$$d = 0{,}000301\ b \sqrt{\frac{K}{w}} \tag{2.10}$$

în care: b este coeficientul de sinuozitate al porilor și w — porozitatea de volum, exprimată subunitar.

$$b = \sqrt{Lw},$$

în care: L reprezintă raportul dintre rezistivitatea separatorului și rezistivitatea electrolitului în care se efectuează măsurătoarea cu puntea Kohlransch. Înlocuind în (2.10) rezultă:

$$d = 0{,}000301 \sqrt{KL} \tag{2.11}$$

Rezistența electrică

Separatorul, un bun izolant electronic, permite în timpul descărcării, respectiv al încărcării, trecerea fluxului de ioni, care constituie curentul electric.

Rezistența separatorului este în realitate rezistența electrolitului pe traseul sinuos format de porii acestuia. Valoarea rezistenței depinde și de structura fizică și chimică a separatorului cît și de natura electrolitului, de concentrația lui și de temperatură.

Rezistența separatorului este un parametru important pentru evaluarea calității lui. Pentru membrane separatoare de rezistență mare se înregistrează căderi de tensiune importante, urmate de încălzirea excesivă a electrolitului. Cu cît porozitatea unui separator este mai ridicată și porii mai puțin sinuoși, cu atît rezistența electrică, la o grosime dată, este mai redusă. Uniformitatea porozității pe aria separatorului este, de asemenea, de mare importanță. Electrozii, în zonele de porozitate mare sînt mai solicitați decît în zonele cu porozitate redusă și aici pot apărea defecte timpurii.

Există mai multe metode pentru determinarea rezistenței electrice a separatorului. Se recomandă să se folosească, la determinarea rezistenței electrice, separatoare imersate în electroliți de o densitate apropiată aceleia cu care funcționează acumulatorul, respectiv: 1,24 g/cm^3 — 1,30 g/cm^3 la acumulatoarele acide și concentrații de (20—45)% la cele alcaline. Înainte de a se trece la măsurarea rezistenței, eșantioanele de separator se imersează timp de 10, 30, 60 minute și uneori 24 ore pînă ce valoarea rezistenței rămîne constantă.

Pentru măsurarea rezistenței se poate folosi curentul continuu sau curentul alternativ. Se preferă curentul alternativ, pentru evitarea polarizării electrozilor de referință. În acest caz se măsoară direct rezistența separatorului în ohmi.

În principiu se efectuează două măsurători: una fără separator, care dă valoarea rezistenței electrolitului, și alta cu separator și electrolit. Diferența dintre cele două valori reprezintă rezistența separatorului. Electrozii de referință, plasați la distanța l măsoară căderea de tensiune pe această distanță, într-un cîmp electric uniform, creat de doi electrozi plan-paraleli, între care se aplică tensiunea de lucru (continuă sau alternativă) ca în figura 2.12.

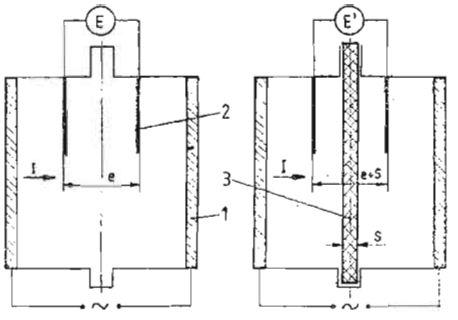


Fig. 2.12. Schema de principiu pentru măsurarea rezistenței electrice a membranelor separatoare:
1 — electrozi de cîmp; *2* — electrozi de referință; *3* — membrana separatoare expusă fluxului de ioni pe suprafața dată *A*.

Fie E — diferența de potențial pentru distanța l, fără separator și E', după introducerea separatorului:

$$E = IR \text{ și } E' = IR' + IR, \tag{2.12}$$

$$R' = \frac{E' - E}{I}. \tag{2.13}$$

Dacă $\frac{E'}{I} = R_c$ și $\frac{E}{I} = R_e$ se poate scrie:

$$R' = R_c - R_e \tag{2.14}$$

Scrilnd $R' = \rho_s \frac{l}{A}$, rezultă:

$$\rho_s = \frac{(R_c - R_e)A}{l} \tag{2.15}$$

unde: ρ_s este rezistivitatea separatorului; R_c — rezistența combinată, separator + electrolit, R_e — rezistența electrolitului; A — aria liberă, în fluxul de ioni; l — distanța de referință, la care se măsoară căderea de tensiune; s — grosimea separatorului.

Raportul dintre rezistivitatea separatorului și rezistivitatea electrolitului cu care se face încercarea se notează cu L, respectiv:

$$L = \frac{\rho_s}{\rho_e}. \tag{2.16}$$

Raportul L depinde de porozitatea de volum (w) și coeficientul de sinuozitate al porilor, (care s-a notat cu b) conform relației:

$$L = \frac{b^2}{w}. \tag{2.17}$$

Determinînd experimental valoarea lui L și w se poate calcula sinuozitatea porilor într-o membrană:

$$b = \sqrt{L \cdot w}. \tag{2.18}$$

Cu valoarea lui b calculată se poate afla diametrul mediu al porilor [vezi (2.10)].

Viteza de impregnare, absorbția și retenția de electrolit

Viteza de impregnare reprezintă timpul necesar ca separatorul să preia cantitatea necesară de electrolit, corespunzător porozității și grosimii lui. La anumite tipuri viteza de impregnare este instantanee, pentru altele este nevoie de (2—6) h pentru ca separatorul umezit să ajungă la o masă constantă. Rezultă deci că, pentru determinarea vitezei de impregnare, eșantioanele impregnate se cîntăresc la intervale de timp t_1, t_2 ... t_n. Timpul după care masa eșantionului rămîne constantă reprezintă durata necesară impregnării și (impropriu) se consideră viteza de impregnare.

După ce masa eșantionului rămîne constantă, eșantionul se scoate cu o pensetă din electrolit, se menține în poziție verticală 30 s, apoi se cîntărește. Absorbția Ab, în procente:

$$Ab(\%) = \frac{m' - m}{m'} 100, \tag{2.19}$$

în care m' este masa umedă, iar m — masa uscată a eșantionului.

Același eșantion, așezat pe o placă de sticlă, înclinată la 45°, se lasă să se scurgă 10, 15 sau 30 minute și se cîntărește din nou. Retenția de electrolit Rt, în procente se consideră:

$$Rt(\%) = \frac{m'' - m}{m' - m} 100, \tag{2.20}$$

în care m'' este masa eșantionului cu electrolitul reținut după scurgere. Această retenție, în condiții statice, diferă de valoarea retenției în condiții dinamice, test ce se face în special pentru separatoarele folosite în construcția acumulatoarelor destinate aeronavelor.

Separatorul imersat ca pentru determinarea absorbției, prins între două grile de nichel, este centrifugat cu o accelerație de 25 g timp de 2 minute. În acest caz retenția, după testul de centrifugare, în procente este:

$$R_e\ (\%) = \frac{m_e - m}{m' - m} 100, \tag{2.21}$$

în care : m_e este masa eșantionului cu electrolitul reținut în el după centrifugare.

Difuziunea electrolitului și a materialelor active

Membranele separatoare microporoase, fie că sînt de tipul simplu sau multistrat, trebuie să asigure un maximum de difuzie pentru electrolit și în același timp să constituie o barieră pentru transferul de material activ de la un electrod la celălalt.

Fenomenul de difuzie poate fi cauzat de: gradientul de concentrație, gradientul de potențial electric, gradientul de temperatură sau cel de presiune. În cazul acumulatorului electric, în general, temperatura și presiunea sînt aceleași de o parte și de alta a membranei separatoare. Gradientul de

concentrație și de potențial electric au pondere determinantă în difuzia electrolitului prin membrana separatoare.

Legea lui Fick precizează că F, cantitatea de substanță ce difuzează printr-o membrană, este dată de relația:

$$F = DS\frac{d_C}{d_x}, \tag{2.22}$$

în care: D este constanta de difuzie, caracteristică electrolitului care difuzează S este suprafața prin care are loc difuzia, C — concentrația și x — direcția de difuzie. Pentru o soluție cu concentrații diferite (de o parte și de alta a separatorului) avînd C_1, C_2, relația lui Fick ia forma:

$$F = Q'(C_1 - C_2)S. \tag{2.23}$$

Constanta Q' (coeficient de permeabilitate) este numeric egală cu fluxul de substanță ce traversează unitatea de suprafață sub o diferență de concentrație egală cu unitatea.

Dacă se consideră că gradientul de concentrație se stabilește numai pe o distanță egală cu grosimea separatorului (X), relația (2.22) ia forma:

$$F = S\frac{D}{X}(C_1 - C_2), \tag{2.24}$$

în care $\frac{D}{X}$ este coeficientul de permeabilitate Q', care depinde atît de natura electrolitului cît și de caracteristicile separatorului (grosime, număr de pori pe unitatea de suprafață, coeficientul de sinuozitate al porilor). El are dimensiunile unei viteze și se măsoară în sistemul SI, în m/s.

Experimental s-a arătat că difuzia prin membranele neutre este mai redusă decît cea care se realizează prin membrane selective și că ea este favorizată de mărimea porilor membranei și de conținutul de apă. Membranele selective cu un conținut de apă mai ridicat și prezența unor grupări polare contribuie la creșterea coeficientului de difuzie.

La difuzia electroliților fluxul unui ion influențează fluxul celuilalt ion. Dacă un ion se deplasează cu viteză, mai mare decît cel de sarcină opusă, se realizează o separare a sarcinilor și apare un potențial de difuzie care tinde să frîneze ionul mai rapid și să accelereze pe celălalt. Acest potențial electric echilibrează fluxul de ioni prin membrană.

Un separator ideal ar fi acela care ar permite numai difuzia electrolitului, blocînd total transferul de masă activă. În realitate membranele separatoare asigură un maxim de difuzie pentru electrolit și un transfer minim de masă activă. Străpungerea separatorului, la acumulatoarele cu electrozi de zinc, se datorește difuziei de masă activă și stratificarea ei sub formă arborescentă, prin porii cu diametre mai mari.

Rezistența separatorului față de aceste străpungeri se caracterizează prin durata necesară producerii unor scurtcircuite între doi electrozi de staniu separați de membrana respectivă, avînd ca electrolit o soluție concentrată de clorură de staniu. Acest timp depinde de grosimea separatorului, de mărimea porilor și de sinuozitatea acestora.

Afinitatea separatorului față de anumite substanțe active, în speță față de argintul coloidal se evidențiază mai recent cu ajutorul izotopilor radioactivi. Un electrolit alcalin (soluție de KOH 40%) este saturat cu Ag_2O în care se adaugă și Ag 110. Eșantioane de separatoare, îmbibate anterior în electrolit lipsit de argint, sînt amestecate cu electrolitul saturat. La intervale regulate se iau mostre de electrolit și se testează, folosind un detector scintilator. Activitatea acestor mostre se compară cu cea a electrolitului de dinaintea introducerii eșantioanelor de separator. Cunoscîndu-se concentrația de argint în electrolit se poate calcula cantitatea de Ag_2O adsorbită pe un gram de separator.

Din diferite studii și experimentări a rezultat că membranele de celofan au o mare afinitate pentru argint, în timp ce separatorul de polietilenă îl atrage mult mai încet.

3.
TEHNOLOGII ACTUALE ŞI DE PERSPECTIVĂ

Concepţia, calitatea materialelor utilizate şi tehnologia de fabricaţie formează un sistem unitar, care asigură parametri funcţionali, productivitatea şi consumul de materiale.

O concepţie modernă de produs şi de tehnologie conduce la substanţiale reduceri de materiale şi manoperă, face produsele mai eficiente şi competitive în raport cu alte fabricaţii.

3.1. ACUMULATOARE ACIDE CU PLUMB

Fluxul tehnologic clasic pentru acumulatoarele acide cu plumb este relatat schematic în figura 3.1.

3.1.1. PREPARAREA OXIZILOR

În fabricaţia de masă s-au impus două procedee de preparare a oxizilor:

— în mori rotative (din bile sau lingouri) oxidarea se realizează prin frecare în condiţii determinate de temperatură şi umiditate (mori tip Velox);

— în oale de reacţie, în care se introduce plumbul topit; prin agitare procesul de oxidare fiind exotermic, în prezenţa unui curent de aer sau de aburi, se produce oxidarea şi pulverizarea fină a plumbului (mori tip Burton).

În tabelul 3.1 s-au înscris, comparativ, cîteva din caracteristicile acestor două procedee.

Morile de reacţie au un grad superior de oxidare şi o productivitate superioară la un consum egal de energie.

Calitatea oxizilor, datorită structurii lor fibrilare, este superioară la morile tip Veloc. Masa activă este mai legată şi mai rezistentă în exploatare, iar suprafaţa specifică sensibil mai ridicată: (5—6,5 m^2/g faţă de (3,5—4,5) m^2/g, realizată cu oxizii sferoidali.

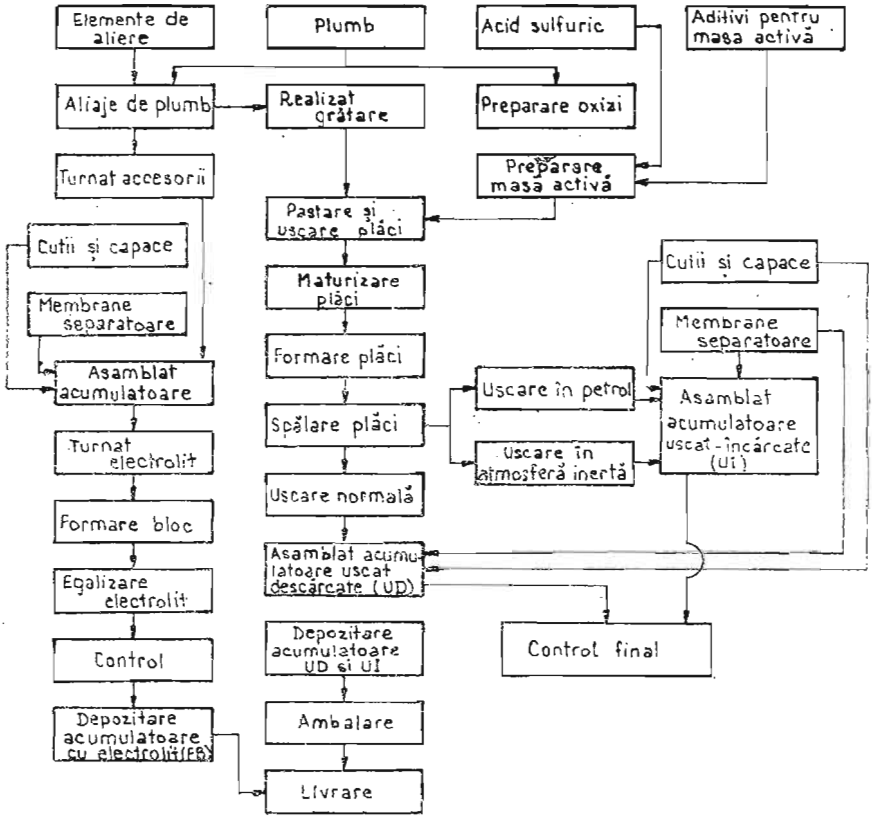


Fig. 3.1. Schema tehnologiei pentru acumulatoarele acide cu plumb.

Tabelul 3.1

Caracteristicile oxizilor de plumb din principalele tehnologii de fabricație

Caracteristicile oxizilor	Tipul de oxid	
	Din mori prin frecare (tip Velox)	Din mori cu reacție (tip Burton)
Gradul de oxidare [%]	55—65	60—75
Formatul	fibrilar	sferoidal
Diametrul mediu [μm]	2—6	2—6
Absorbția de acid de 1,1 g/cm³ [mg/g oxid]	250—300	180—200
Densitatea aparentă netasată [g/cm³]	1,1—1,7	1,2—1,8

3.1.2. PREPARAREA MASEI ACTIVE

În procesele industriale pasta se prepară prin malaxarea componentelor în proporția specificată de rețete. Rețetele pentru masa activă pozitivă diferă de cele pentru masa activă negativă și pasta (masa activă) se prepară în malaxoare separate. Rețetele sînt diferite de la un producător la altul și sînt adaptate tipului de produs. Majoritatea lor conțin aditivi speciali care constituie secrete de fabricație.

De componenții rețetei și de tehnologia de fabricație a pastei (durată, limite termice, consistență ș.a.) depinde în mare măsură calitatea electrozilor.

În principiu prepararea pastei constă în malaxarea unui amestec de oxizi de plumb, de structură tetragonală și ortorombică, avînd o anumită fracțiune de plumb metalic, cu apă și apoi se introduce acidul sulfuric de o anumită concentrație.

Procesul de malaxare trebuie atent controlat în privința adiționării componentelor, a modului de adăugare cu jet continuu a acidului sulfuric (20—40 minute), a creșterii temperaturii și a reglării apei de răcire. Cantitatea de acid trebuie riguros respectată. Cu cît se adaugă mai mult acid pasta se întărește (devine mai puțin penetrantă), iar plăcile rezultate au o porozitate mai mare, respectiv o suprafață specifică mai ridicată. Cantitatea sporită de acid provoacă o încălzire exagerată a pastei și nu trebuie să se permită o creștere a temperaturii peste limitele prescrise, pentru că pasta se degradează și electrozii rezultați nu mai au nici porozitatea și nici suprafața specifică corespunzătoare. Cantitatea de acid recomandată este cuprinsă între 55 și 130 ml/kg oxizi.

Pentru îmbunătățirea parametrilor funcționali ai plăcilor electrod și pentru o mai bună stabilitate funcțională se adaugă în pastă aditivi, într-o proporție de maximum 5%, ingredienți cunoscuți generic sub denumirea de expanderi.

Aditivi pentru masa activă negativă

a) *Derivați ai ligninei* (oxilignină, lignosulfonați de sodiu ș.a.) în proporție de (0,1—0,3)%, contribuie la o creștere a porozității, împiedică compactizarea plumbului spongios, reduce dimensiunile cristalelor de sulfat, mărește acceptanța de curent și capacitatea funcțională la temperaturi negative.

b) *Negrul de fum* [în proporție de (0,15—0,3)%], contribuie la reducerea tensiunii de încărcare și îmbunătățirea capacității funcționale la temperaturi negative, împiedică compactizarea și mărește porozitatea.

c) *Sulfatul de bariu* [în proporție de (1—3)%] cu o structură ortorombică, la fel cu a sulfatului de plumb, constituie puncte de nucleație pentru formarea sulfatului de plumb la descărcare (contribuind astfel la o reducere a cristalelor de sulfat), asigură capacități superioare, mai ales pentru regimuri rapide și împiedică sulfatările ireversibile ale electrodului.

d) *Inhibitorii de oxidare* au o contribuție importantă în special pentru varianta uscat-încărcată a acumulatoarelor. Ei protejează în general suprafața plăcilor prin acoperire. Unul dintre acești inhibitori este și acidul boric,

care se folosește ori dizolvat în electrolitul de formare ori aplicat prin imersie sau topire pe suprafața plăcilor formate. Se recomandă introducerea lui și în masa activă, în proporție de (0,5—1,5)%.

Aditivi pentru masa activă pozitivă

În exploatare, masa activă pozitivă, aplicată pe suportul (grilă) de plumb, datorită variațiilor ciclice de volum ale plăcii, are tendința să se desprindă. Pentru o mai bună stabilitate mecanică s-au introdus anumiți lianți și în masa activă pozitivă: fulgi dynel, fulgi de vată de sticlă, carboximetilceluloză ș.a. (în proporție de 0,3%).

Negrul de fum în proporție de (0,2—0,4)% se recomandă și pentru masa activă pozitivă vizîndu-se o creștere a porozității și prin aceasta mărirea capacității și a randamentului.

Pentru varianta „uscat-încărcat" se recomandă și aici acidul boric care are rolul de a frîna carbonatarea superficială a plăcilor. El se aplică în proporție de (0,3—1)%.

Dozarea componentelor și omogenizarea pastei

În tabelul 3.2 s-au înscris limitele componentelor pentru masa activă pozitivă și negativă, cu precizarea că fiecare gen de acumulatoare (auto, tracțiune, staționare) are o rețetă specifică, cu rezultate funcționale optime.

Tabelul 3.3

Componentele și proporțiile utilizate curent pentru masa activă pozitivă și negativă în malaxoare de mare productivitate

Componentul	Masa activă pozitivă	Masa activă negativă
Oxid de plumb cu grad de oxidare (65—70)% și umiditate (10—15)% [kg]	1000	1000
Apă deionizată [l]	100—210	130—150
Acid sulfuric cu densitatea de 1,4 g/cm³ [l]	55—185	110—165
Negru de fum [kg]	Unele fabricații recomandă 2—3	1,5—3
Fulgi dynel sau fulgi de sticlă [kg]	2—3	1—2
Sulfat de bariu [kg]	—	6—30
Oxilignină (sau lignosulfonați) [kg]	—	1—3
Acid humic sau humați de sodiu [kg]	—	2—5

Dozarea componentelor, amestecarea pastei și omogenizarea ei se face în malaxoare de mare productivitate [1000—1500) kg/h] cu centură de răcire pentru a nu se depăși temperatura de (60—65)°C.

Există și tehnologii de fabricație în flux continuu. Un cilindru orizontal, străbătut de un ax cu palete helicoidale (șnec), este împărțit în trei zone: zona *1*, în care se face dozarea și amestecarea componentelor uscate, zona *2* în care se adaugă în jet continuu acidul de concentrație redusă (incluzînd și apa), zona *3* în care se realizează omogenizarea pastei. Productivitatea unei asemenea instalații este de (1000—1200) kg/h.

Calitatea pastei se apreciază operativ prin verificarea unor parametri cum sînt:

— Densitatea pastei, care se apreciază prin cîntărirea unui cilindru de masă și volum cunoscut. Pasta pozitivă este în general mai puțin densă decît pasta negativă:

— (3,8—4,2) g/cm^3 pentru masa activă pozitivă;

— (4,25—4,5) g/cm^3 pentru masa activă negativă.

În laborator se apreciază nivelul calitativ și prin determinarea porozității, prelucrabilității și aderenței sale.

3.1.3. PLUMBUL ȘI ALIAJELE LUI

Plumbul pur (99,992%) are masa atomică 207,2, densitatea 11,3 g/cm^3, la 20°C), punctul de topire 327,5°C, temperatura de turnare în limitele (420—445)°C, rezistivitatea 2,12 · 10^5 Ω . cm (la 20°C).

În fabricația de acumulatoare plumbul pur sau „plumbul moale" servește:

— pentru prepararea oxizilor necesari masei active,

— pentru realizarea aliajelor, respectiv a „plumbului tare" necesar turnării grătarelor (suportul de masă activă) și a pieselor auxiliare de conexiune.

— pentru turnarea plăcilor de mare suprafață și laminarea foliilor de plumb.

Dintre aliajele de plumb binare, cele mai cunoscute sînt aliajele Pb-Sb și Pb-Ca.

Aliaje Pb-Sb

Aliajele Pb-Sb au un conținut de stibiu cuprins între 2 și 12%. Aliajele cu conținut redus de stibiu, (2—3)%, au în prezent o tot mai largă utilizare în acumulatorul cu întreținere redusă, aliaje cu conținut mediu de Sb [(4—7,5)%] au avut o foarte largă utilizare în acumulatorul cu întreținere normală, iar aliajele cu conținut ridicat de stibiu [(8—11)%] s-au folosit mai puțin și numai pentru acumulatoare cu destinații speciale sau cu tehnologii speciale.

Aliajele cu stibiu conferă plumbului caracteristici fizice superioare, respectiv:

— rigiditate și rezistență la întindere superioare;

— turnabilitate mai bună: temperaturi mai joase și contractibilitate mai redusă;

— coeficient de expansiune termică mai redus și tendința de „creștere", în timpul ciclurilor de viață, mai atenuată;

— conferă o aderență mai bună a masei active pozitive, în special cînd masa activă a catodului format are, la interfața cu grătarul, o pondere ridicată de α PbO_2.

În tabelul 3.3 s-au înscris cîteva caracteristici ale acestor aliaje.

Tabelul 3.3

Aliaje Pb-Sb (caracteristici)

Parametrul	Plumb moale	Aliaje cu antimoniu			
		3%	6%	9%	12%
Temperatura de topire [°C]	327,5	306	285	265	252
Densitatea [g/cm³]	11,3	11,10	10,88	10,66	10,45
Rezistența la rupere [daN/cm²]	140	316	481	533	526
Duritate Brinell [daN/cm²]	3	5,3	6,5	7,2	7,4
Rezistivitate electrică la 20°C [$\omega \cdot cm \cdot 10^5$]	2,12	2,34	2,53	2,71	2,89

Cantități reduse de cositor [(0,1—0,5)%] măresc mult fluiditatea și turnabilitatea, iar după răcire reduc friabilitatea pieselor turnate.

Arsenul contribuie la obținerea unei structuri granulare mai fine, ca și argintul de altfel, și prin aceasta mărește rezistența la coroziunea anodică.

Aliajele Pb-Sb, care au dominat fabricația de acumulatoare electrice cu plumb mai bine de un secol (ele au fost utilizate pentru prima dată după anul 1880) au însă și părți negative. Principalul dezavantaj îl constituie supratensiunea de hidrogen la anod, mai redusă decît a plumbului moale sau a altor aliaje de plumb. Din această cauză valoarea autodescărcării este relativ mare, iar la supraîncărcări se produc abundente degajări de gaze.

Un alt neajuns important îl constituie migrarea stibiului de la catod la anod cu fiecare ciclu funcțional, și depunerea lui pe suprafața anodului, mărind degajarea de hidrogen (respectiv autodescărcarea) și reducînd treptat diferența de potențial dintre electrozi.

Formarea hidrogenului antimoniat SbH_3 la sfîrșitul descărcărilor sau la supraîncărcări creează o atmosferă deosebit de toxică, mai ales cînd bateriile de acumulatoare de acest gen se exploatează în spații închise fără o limitare automată a pragurilor de tensiune (lade scărcări, respectiv la încărcare). Vehicularea stibiului constituie un proces strîns legat de temperatură. La 20°C eliminarea în atmosferă, sub formă de SbH_3, este mult mai pronunțată decît la (40—50)°C, cînd stibiul este transferat prin electrolit, membrane separatoare și depus superficial pe anozi. Degajarea sub formă de SbH_3 este de 15—20 ori mai mare la 20°C (temperaturi frecvente) decît la (40—50)°C, temperaturi accidentale.

Stibiul are însă asupra catodului o influență pozitivă: constituie puncte de nucleație, iar cristalele de sulfat, la descărcare, sînt numeroase și de dimensiuni mici, constituind o textură care mărește aderența masei active și desprinderile sînt mai neînsemnate, iar durata de viață mai lungă.

De asemenea, capacitatea acumulatorului cu Pb-Sb are o valoare ascendentă pe parcursul primelor 50—100 cicluri funcționale datorită creșterii suprafeței active a catodului. Stibiul favorizează, la încărcare, formarea cristalelor de βPbO_2 pe suprafața grătarelor, constituind un produs activ și în același timp protector pentru o coroziune de profunzime. De altfel, prezența stibiului reduce „creșterea" grătarelor pozitive pe parcursul ciclurilor funcționale și consecințele negative legate de deformarea acestora.

Acumulatorul „fără întreținere", care implică o autodescărcare cît mai redusă, a impus reconsiderarea aliajelor Pb-Sb și orientarea fabricației spre alte aliaje.

Aliaje Pb-Ca

Puse în discuție în 1935 ele se impun abia după anul 1950, iar în prezent constituie una din soluțiile agreate pentru acumulatoarele „fără întreținere", mai ales cînd ele funcționează în paralel cu sursa de încărcare și nu efectuează cicluri de încărcare-descărcare profunde.

Calciul în cantitate redusă (aliajele Pb-Ca au un conținut de Ca cuprins între 0,06 și 0,09%) ridică valoarea supratensiunii cu 0,2 V, față de cea a aliajelor Pb-Sb și prin aceasta acumulatorul are o autodescărcare redusă, respectiv pierderi mici de apă.

Pentru aliaje Pb-Ca cu un procent mai ridicat de calciu creșterea grătarelor este mai accentuată decît în cazul aliajelor Pb-Sb și acest fapt influențează sensibil durata de viață. Pentru aliaje cu conținut de calciu sub 0,1%, creșterile sînt neglijabile, mai ales la descărcări superficiale (funcționarea în floating).

Pentru reducerea coroziunii, grătarele Pb-Ca se pasivizează prin acoperirea superficială cu un strat de sulfat de plumb care împiedică pătrunderea electrolitului în profunzime și o corodare succesivă. Acest strat însă reduce aderența masei active și favorizează tendința de desprindere. Ca măsuri corective se folosește acidul fosforic, pentru îmbunătățirea aderenței și a conducției de interfață grătar-masa activă, și separatorul tip poșetă, pentru menținerea integrității plăcilor catod.

Aliajele Pb-Ca favorizează tehnologii noi, de mare productivitate și condiții de lucru superioare: în loc de procesul de turnare cu atmosferă viciată, se pot aborda procese de realizat folii din care, prin ștanțare sau prin expandare, se pot realiza grătare cu structuri dense și omogene.

Conductivitatea electrică a acestor aliaje este superioară conductivității aliajelor Pb-Sb cu [(15—20)%], atribut important în special pentru acumulatoarele de pornire pentru care căderea de tensiune, în timpul considerat necesar demarajului, trebuie să fie cît mai redusă.

Alte aliaje de plumb

Nevoia de a se depăși limitele atinse de acumulatoarele cu electrozi pe suport Pb-Sb (reducerea autodescărcării, creșterea puterii specifice prin asimilarea unor electrozi foarte subțiri, reducerea coroziunii anodice) au intensificat activitatea de cercetare în direcția asimilării unor aliaje care să favori-

zeze realizarea unor acumulatoare cu parametri superiori și cu durata de viață mai mare.

S-a ajuns astfel la un număr de aliaje binare și ternare cu proprietăți remarcabile. Dacă în aliajul Pb-Ca se adaugă staniu în proporție de (0,5—1)% se mărește fluiditatea și grătarele se toarnă sau se laminează mai ușor și au proprietăți tehnologice și funcționale superioare. Un aliaj de plumb cu 0,09% Ca și 1% Sn are o comportare mai bună în timp, iar coroziunea este mai redusă și uniformă.

Aliaje de plumb cu adaosuri reduse de telur, arsen și argint, conduc la realizarea unor electrozi cu degajări foarte reduse de gaze și se recomandă pentru acumulatoare staționare speciale sau pentru baterii de submarine.

Litiu, folosit în aliaje de plumb binare sau terțiare, în proporție redusă, mărește rezistența la coroziune. Un aliaj de plumb cu litiu sub 0,03% și Sn în limitele (0,05—0,5)% este indicat pentru acumulatoare „fără întreținere".

Adăugarea cadmiului în aliajul binar Pb-Sb îmbunătățește parametri mecanici, însă efectul principal constă în mărirea rezistenței la supraîncărcare și reducerea autodescărcării. Se recomandă aliajul cu următoarea compoziție: Pb—3% Cd—2,5% Sb.

Cobaltul, recomandat încă din 1931, este un element care mărește rezistența la coroziune a grătarelor pozitive. Un brevet datînd încă din 1958 prevede: Pb cu (0,001—0,1)% Co—(0,05—0,25)% Ag, 0,5% Sn și (1—12%) Sb. Cobaltul inhibă transferul de Sb de la catod în special la supraîncărcări prelungite.

Seleniul în proporție de 0,02% într-un aliaj Pb-Sb 2,5% mărește rezistența la coroziune și reduce autodescărcarea. Acest aliaj ternar se recomandă pentru acumulatoarele „fără întreținere".

Cercetătorii bulgari au arătat încă din 1972 importanța cuprului în aliajul binar Pb-Sb. El mărește rezistența grătarelor, conductivitatea și asigură o structură mai omogenă prin creșterea fluidității la turnare. Un aliaj: Pb — — 6,12% Sb—0,069% Cu, alături de o superioară rezistență la coroziune, conduce la creșterea duratei de viață, a capacității funcționale, în special, pentru regimuri rapide și reduce autodescărcarea.

3.1.4. CONFECȚIONAREA GRĂTARELOR

Grătare turnate

a) Din aliaje Pb-Sb. Grătarele din aliaj Pb-Sb cu sau fără alte adaosuri se obțin prin turnare. Grătarele auto se toarnă perechi, iar grătarele pentru acumulatoarele de dimensiuni mai mari (destinate tracțiunii electrice sau bateriilor staționare) se toarnă simple. Turnarea se face prin cădere liberă într-o matriță, avînd profilul grătarului săpat în cele două jumătăți care, prin închidere, se suprapun. Asigurîndu-se o temperatură optimă pentru plumbul topit și pentru matriță, grătarele ies fără defecte și cu o structură omogenă.

Temperatura aliajului topit, la turnare, se situează între 425 și 525°C. Grătarele mai groase se pot obține cu limitele termice mai joase, iar cele subțiri implică temperaturile mai ridicate. Matrița se încălzește în limitele

(135—180)°C. Turnarea se face prin cădere liberă, iar înălțimea căderii ca și dimensiunile culeei influențează calitatea produsului finit.

Cu cît este mai redus conținutul de Sb cu atît se impun temperaturi de turnare mai ridicate, iar aceste temperaturi facilitează oxidarea și creează probleme în umplerea completă și uniformă a nervurilor. Din această cauză productivitatea instalațiilor de turnat grătare este mai mare în cazul aliajelor cu conținut ridicat de stibiu [(7,5—11,0)%].

Pentru grătare cu dimensiuni mari, care necesită o cantitate mare de topitură, se recurge la turnarea sub presiune. Acest procedeu se folosește în exclusivitate pentru turnarea spinilor destinați plăcilor tubulare.

Compoziția aliajului, temperatura topiturii și a matriței, viteza de răcire, sînt parametri care trebuiesc controlați cu rigurozitate, de ei depinzînd calitatea grătarului.

b) *Din aliaje Pb-Ca.* Se obțin mai greu prin turnare liberă grătare de calitate. Acest procedeu necesită temperaturi de turnare mai ridicate și atmosferă protectoare, ca să se preîntîmpine oxidarea rapidă a calciului.

Aliajele Pb—0,08% Ca—1% Sn au nevoie de temperaturi optimizate atît pentru topitură cît și pentru matriță. Valorile optime sînt:

— pentru topitură: (520—560)°C;

— pentru matriță: (230—260)°C.

Dacă grosimea grătarelor se reduce sub 1,2 mm se impune realizarea lor prin alte procedee tehnologice.

Grătare ștanțate

Se realizează din folie de plumb de grosime corespunzătoare. Tendința de a folosi plăci electrod tot mai subțiri, majorînd numărul lor pe element, ca să se obțină puteri și energii specifice ridicate, nu a putut fi satisfăcută prin tehnologia de turnare. Folii subțiri se pot realiza prin diferite procedee, iar dintr-o folie se poate realiza prin ștanțare-profilare grătarul suport de masă activă.

Unul din procedeele cele mai economice a fost pus la punct de un grup de cercetători din Canada, de la Cominco Ltd. Product Centre.

Figura 3.2 ilustrează succesiunea fazelor pentru realizarea foliilor din aliaje de plumb.

Aliajul se topește într-un cazan, de unde se pompează în baia de lucru, în care se afundă un tambur cilindric răcit în interior cu apă, tambur antrenat de un motor. De suprafața laterală a tamburului se prinde un strat de plumb a cărui grosime se poate varia, controlat, prin modificarea temperaturii apei de răcire, prin viteza de rotație a tamburului, prin adîncimea de afundare în topitură, sau dacă este cazul prin înlocuirea cu tamburi de diametre diferite. Folia desprinsă de pe tambur trece printre doi cilindri de calibrare, rolele de antrenare, role de presare, în vederea bobinării uniforme pe un mosor.

Grătarele produse din folii au următoarele avantaje:

— sînt uniforme și de structură mai omogenă;

— se pot realiza, pe aceeași instalație, în grosimi cuprinse între 0,4 și 1,75 mm cu toleranțe de $\pm$ 10%;

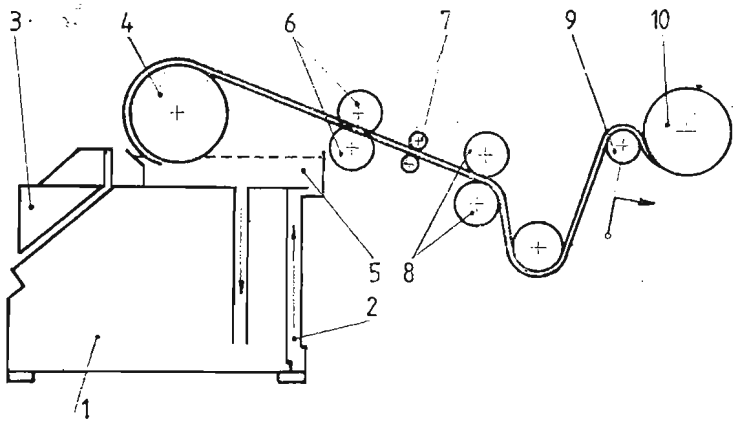


Fig. 3.2. Reprezentarea schematică a instalației de realizat folii de plumb pentru grătare:
1 — cuptorul de topit; *2* — pompa de plumb topit; *3* — capac de închidere; *4* — tambur de antrenare a plumbului topit; *5* — baia de plumb topit; *6* — role decupatoare; *7* — role de calibrare; *8* — role de antrenare; *9* — rolă de apăsare; *10* — bobină.

— se pot realiza diferite profile de grătar: cu ochiuri deschise, returnîndu-se (30 — 40)% din masa foliei, sau cu ochiuri profilate, cu pierderi și returnări de numai 10%;

— productivitatea foarte ridicată: între 150 000 și 750 000 de grătare pe schimb, în funcție de grosimea lor și de modul de ștanțare;

— aditivii de aliere nu se pierd prin oxidare, procesul pentru fazele cu topitură desfășurîndu-se în atmosferă de gaz inert, la o presiune superioară celei atmosferice;

— consum redus de manoperă și în condiții superioare oricărui alt procedeu.

Cu această instalație se pot obține folii din plumb moale și din aliaje de plumb cu adaosuri de calciu sub 0,1% și Sn sub 1,2%, avînd o structură densă și uniformă cu o oxidare supreficială sub formă de film subțire. Aliajele de Pb-Sb cu conținut sub 0,3% se pot trage sub formă de folii, prin acest procedeu, dar cele cu conținut mai mare de antimoniu nu mai sînt uniforme și fisurează.

Aliajul Pb-Ca este mai ieftin decît celelalte aliaje, iar procedeul de realizare a grătarelor din folii mărește și mai mult economicitatea acestora.

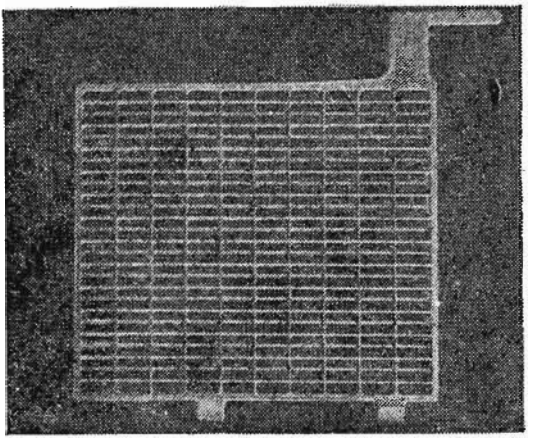
Dacă se consideră grătarul Pb cu 0,06% Ca ca etalon, cu costurile considerate 100%, celelalte grătare au costuri mai ridicate:

— Pb — 0,06%Ca — 0,7% Sn 105%
— Pb — 2,00% Sb — 0,5% Sn — 0,5% As 110%
— Pb — 4,00% Sb — 0,5% Sn — 0,5% As 115%

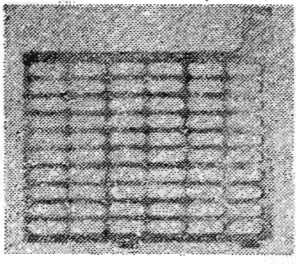
Adoptînd un asemenea procedeu se poate asigura un proces de fabricație continuu.

Din folia de plumb realizată la grosimi adecvate capacității plăcilor electrod, se pot realiza grătare prin expandare, în care gradul de utilizare al metalului este maxim: (95 — 97)%.

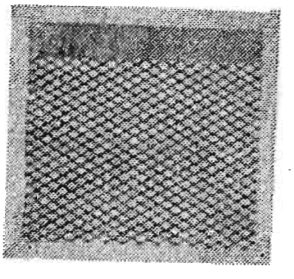
În figura 3.3 se ilustrează cele trei tipuri de grătare: turnate, ștanțate și expandate.



a



b



c

Fig. 3.3. Diferite tipuri de grătare:
a — turnat; *b* — ştanţat; *c* — expandat.

Alte tipuri de grătare

a) *Grătare realizate din plumb întărit prin dispersie*

Acest plumb, cu proprietăţi mecanice superioare, se realizează dintr-un amestec de pulbere metalică de plumb pur (99,8 — 99,9%) cu particule extrem de fine de oxid de plumb în proporţie de (1,0 — 1,5)%, dispersate uniform în matricea de plumb printr-un proces de forjare-matriţare. Se obţine astfel o structură mult mai fină decît cea a plumbului moale (v. fig. 3.4), rezistentă la coroziune, avînd densitatea şi conductivitatea termică apropiată de cea a plumbului moale, însă proprietăţi mecanice mult superioare.

Grătarele se realizează prin ştanţare sau expandare, (v. fig. 3.3) din folie, dar mai ales prin roluire. Acest procedeu, în care nu se pierde nimic din metal are marele avantaj că structura plumbului se compactizează şi mai mult şi rezistenţa la coroziune se îmbunătăţeşte.

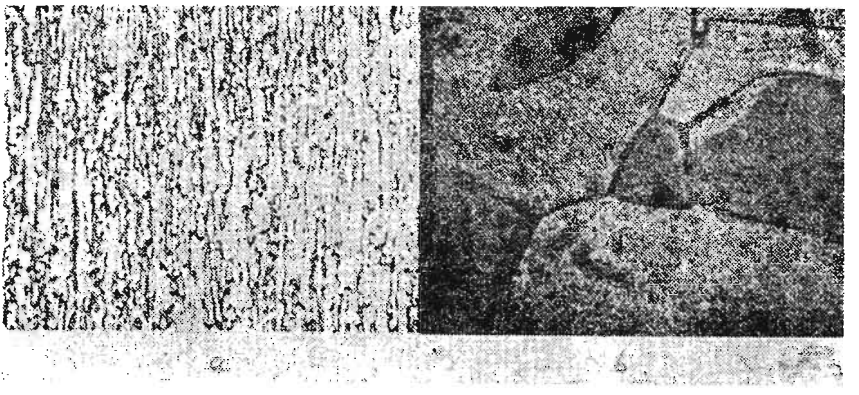


Fig. 3.4. Structura plumbului:
a — plumb întărit prin dispersie; *b* — plumb moale.

Din plumbul întărit prin dispersie se trag fire, din care se realizează grătare țesute, cu factor de umplere foarte bun. În figura 3.5 s-a ilustrat tipul de grătar roluit, respectiv din țesătură.

Terminalele plăcilor (urechile) se pot suda de grătar prin sudură electrică sau ultrasunete, iar grupurile de plăci se sudează între ele cu plumb topit.

Tipurile de grătare din plumb întărit prin dispersie, sînt indicate pentru acumulatoarele destinate regimurilor rapide.

b) *Grătare ușoare*

Pentru realizarea unor acumulatoare cu energie specifică ridicată s-a căutat reducerea grătarelor cît mai mult posibil. Din motive de rezistență minimă, grătarele de plumb nu se pot subția peste o anumită limită. Grătarele de plumb, chiar subțiate la maximum au o pondere importantă în greutatea acumulatorului. S-au abordat alte soluții, dintre care menționăm:

— Grătarul cu nervuri din material plastic intercalate cu nervuri colectoare de curent, din plumb (v. fig. 3.6). Suportul de masă activă, din policarbonați, se injectează peste spinii de plumb legați solidar cu rama superi-

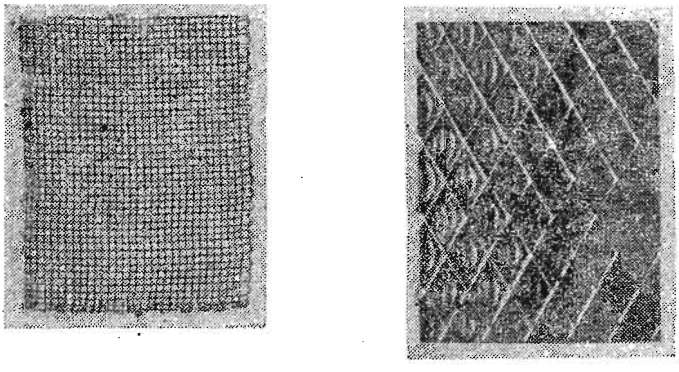


Fig. 3.5. Grătar din țesătură de plumb (*a*), grătar roluit, din fâșie de plumb (*b*).

oară tot de plumb, constituind un tot unitar. Acest tip de grătar, destinat unor baterii ușoare, nu se recomandă pentru solicitări intense.

— Grătarele din fibre de carbon, fibre de sticlă sau fibre de material plastic, plumbuite, au greutate redusă, bună conductivitate și durabilitate dacă acoperirea lor superficială se face cu material rezistent la coroziune;

— Grătare din polimeri conductivi conduc la realizarea electrozilor plastic-metal și conferă acumulatorului energii specifice de 2 — 3 ori mai ridicate.

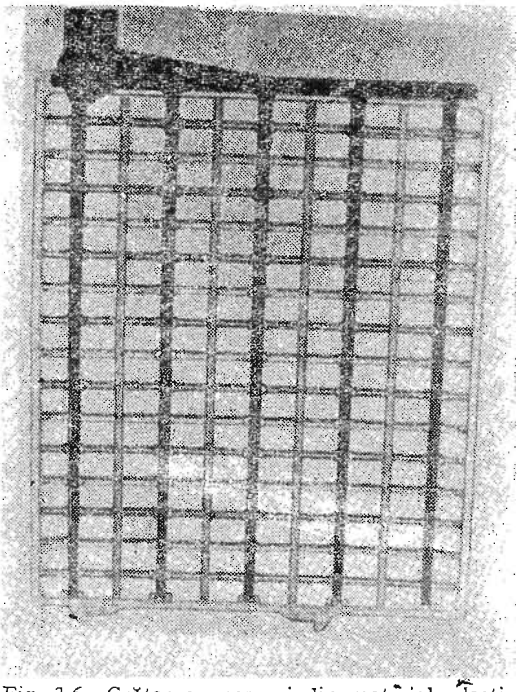


Fig. 3.6. Grătar cu nervuri din material plastic (policarbonați) cu nervuri colectoare din plumb.

3.1.5. TEHNOLOGII DE REALIZARE A PLĂCILOR ELECTROD

Plăci de tipul pastat

a) *Pastarea.* Plăcile pastate se obțin prin umplerea golurilor din suportul (grătarul) de plumb printr-un proces specific. Procesul de pastare efectuat în trecut manual, se realizează acum cu utilaje mecanizate de mare productivitate (100 — 120 plăci/minut). Pentru plăci electrod de grosime mare (peste 2 mm) grătarul pozitiv este mai gros, cu nervuri mai pline, ca să reziste coroziunii anodice din încărcările ciclice.

Pastarea se poate efectua orizontal, cu pastă mai vîscoasă și cu mai mare stabilitate mecanică, sau vertical, cu pastă mai moale, cu conținut ridicat de apă.

Masa activă pozitivă este mai poroasă și are o suprafață specifică de 10 . . . 20 ori mai mare decît a plăcii negative.

b) *Uscarea.* După pastare, plăcile trec printr-un tunel de uscare cu temperaturi cuprinse între 250 și 325° C. Datorită vitezei, timpul de trecere prin tunelul de uscare este redus (25 — 35 secunde), iar uscarea se face superficial, atît ca plăcile suprapuse sau alăturate, să nu se lipească între ele. Apa rămasă în interiorul plăcii servește la desăvîrșirea procesului de maturizare. [Conținutul de apă de (10 — 12)% după uscare se reduce la (5 — 8)%)].

c) *Maturizarea.* Plăcile parțial uscate se depozitează pentru maturizare în încăperi cu condiții climatice speciale: temperaturi (30 — 35)° C și umidități relative, 80 — 90%. Maturizarea, în funcție de factorii climatici și compoziția masei active, durează de la 20 h la 3 — 4 zile.

În cursul procesului de maturizare plumbul metalic, din masa activă, se oxidează și se reduce de la (15 — 20)% la (2 — 3)%, iar conținutul de apă scade la (4 — 5)% (v. fig. 3.7).

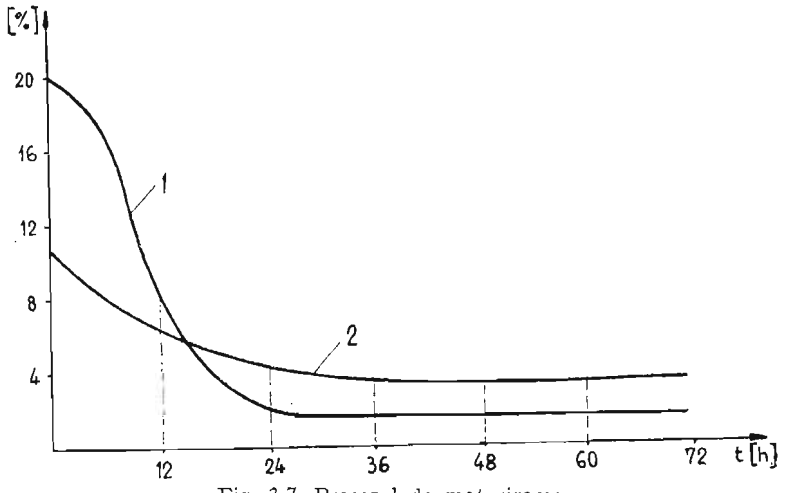


Fig. 3.7. Procesul de maturizare:
1 — curba reducerii conținutului de plumb metalic; *2* — curba reducerii conținutului de apă.

În condițiile de temperatură și umiditate menționate, maturizarea plăcilor, în special în cazul grătarelor subțiri, se consideră încheiată după (20 — 24) ore.

Plăci de tipul Planté

Numite și plăci de mare suprafață, au o formă lamelară sau alveolară obținută prin turnare sau prin laminare profilată. Materialul de bază este plumbul pur (99,96%), iar masa activă se obține prin electroformare. Grosimea plăcilor este mare (10 — 13 mm) consumul de plumb ridicat, iar utilizarea lor se justifică pentru bateriile de mare capacitate cu durată funcțională lungă (15 — 20 ani), în utilizări staționare, în care masa și volumul nu sînt limitative.

Aceste plăci cu vechimea cea mai mare în istoria acumulatorului, constituie catodul și se utilizează în combinații cu plăci negative tip sac, care plăci se compun din două jumătăți (limitate exterior de o folie de plumb perforată) ce închid între ele masa activă. Prin nituire, cele două jumătăți constituie un electrod unitar.

Există și o variantă mai subțire de placă tip Planté (6 — 8 mm) numită de mare performanță.

Aceste plăci pot face față regimurilor rapide întîlnite în exploatare.

Plăcile pozitive de mare suprafață (Planté) și negativele sac sînt în permanent regres, datorită consumului mare de plumb, productivității mici și energiei specifice foarte reduse. Plăcile tubulare acoperă tot mai mult domeniul de utilizare rezervat pînă în ultimul timp acumulatoarelor Planté.

Plăci tubulare

Concepute în anul 1920, ele cunosc în ultimele trei decenii cea mai largă întrebuințare. Suportul plăcii este format dintr-un șir de spini dispuși paralel, prinși la partea superioară de o ramă de plumb, ramă care se continuă cu urechea de legătură a plăcii. Spinii sînt introduși într-o țesătură tubulară, din fibre rezistente la acid, impregnate cu un material rezistent și la acțiunea acidului sulfuric și la oxidarea anodică. Tuburile se umplu, prin vibrare, cu oxizi de plumb bine tasați și se închid la partea inferioară cu o talpă, prevăzută cu locașuri de încastrare a spinilor și cu bosaje cilindrice pentru obturarea tuburilor.

Plăcile tubulare au o durată de viață mult mai lungă decît cea a pozitivelor pastate și sînt indicate pentru regimuri cu descărcare profundă. Creșterea de volum la descărcare este preluată de elesticitatea tubului și nu apar desprinderi de masă activă.

Procesul tehnologic de umplere a tuburilor este însă deosebit de poluant și operatorii sînt expuși mai mult decît în alte operații, la intoxicarea cu plumb (saturnism).

Institutul de Cercetări pentru Industria Electrică — R.P. Ungaria, a perfectat o nouă tehnologie de umplere a tuburilor. Se folosește în loc de pulberile de oxizi, o pastă, care nu conține acid sulfuric, și un echipament care asigură automat umplerea corectă. Consistența pastei poate fi modificată în limite largi, utilizîndu-se un număr variat de aditivi. Pasta își păstrează proprietățile tehnologice și poate fi folosită și după o depozitare de mai multe zile. Datorită unei umpleri mai omogene, plăcile realizate cu această tehnologie au performanțe mai bune (în special în regimuri rapide) și o viață mai lungă.

Plăci bipolare

Sînt plăci electrod destinate unor acumulatoare cu rezistență internă foarte mică, capabile să debiteze curenți foarte mari sub cădere de tensiune minimă. Pe un suport comun (folie de plumb netedă sau profilată) se depune masa activă: de o parte, de o polaritate, de cealaltă parte, de polaritate opusă. Placa suport se încastrează etanș în pereții despărțitori ai celulei și servește și de element de înseriere intercelulară. Plăcile marginale se leagă de bornele bateriei.

Lipsind elementele auxiliare, transferul de electroni făcîndu-se direct prin placa suport, rezistența internă este mult mai redusă și încărcarea unui astfel de acumulator se poate efectua rapid (15—20 minute).

Masa activă se poate depune și electrochimic mai ales pentru plăcile bipolare destinate cuplului $Cu/H_2SO_4/PbO_2$.

Din cauza greutății specifice mari, plumbul în acumulatoarele bipolare, limitează energia specifică a acestora. Avînd însă o rezistență chimică superioară altor metale, în contact cu acidul sulfuric nici nu poate fi eliminat din construcția plăcilor bipolare care lucrează în mediu acid. Literatura de brevete propune mai multe soluții dintre care unele sînt fezabile și demne de luat în considerare. Una din propuneri (brevet 2.275.897/Franța) se referă la plăci

bipolare de structură îmbunătățită. Pe o folie de aluminiu se depune pe o parte un strat de titan sau aliaj de titan, iar pe cealaltă parte zirconiu, iar peste aceste metale o depunere galvanică de plumb. De partea cu titan a suportului se depune masa activă pozitivă (bioxid de mangan), iar de partea cu zirconiu, masa activă negativă (după formare plumb spongios). De o parte și de alta, cele două mase active sînt flancate de o folie separatoare microporoasă sau fin perforată, iar cele două folii sînt presate de masa activă printr-un strat elastic, buretos, care devine și suportul electrolitului de reacție (fibre poliesterice, de polipropilenă sau clorură de vinil). Placa bipolară este încastrată prin injecție într-o ramă de material plastic, care prin termosudură formează un tot unitar cu acumulatorul policelular. La capete, acest acumulator are două plăci monopolare (una pozitivă și alta negativă) care sînt legate direct de borne.

Plăci sinterizate

Acest tip de placă, similar celor întîlnite la acumulatoarele alcaline, a fost realizat cu succes de cercetătorii bulgari D.M. Petrov și Y. K. Manikatov. Performanțele lor au fost testate timp de trei ani pe acumulatoare de demaraj auto, înregistrîndu-se: capacități superioare și curenți de pornire mai ridicați.

Pe un suport (grătar) standard se presează oxizii de plumb realizați într-o moară cu bile, în care s-au adăugat și agenții formatori de pori într-un un amestec cît mai omogen. Presiunea optimă; 200 daN/cm^2. Grătarul pe care se presează masa activă a fost presulfatat prin imersie într-o soluție de acid sulfuric de 1,250 g/cm^3 în vederea îmbunătățirii aderenței. Plăcile presate se tratează cu acid sulfuric prin stropire, după care urmează sinterizarea. Domeniul temperaturilor de sinterizare este cuprins între 180 și 210°C, timp de 15—20 minute. Fără să mai fie nevoie de maturizare, plăcile trec la formare electrochimică.

Compoziția masei active negative este mai complexă, urmărindu-se prevenirea compactizării ei. În oxizii de plumb se adaugă:

— 10% sulfat de amoniu și carboximetilceluloză;
— 0,5% sulfat de bariu;
— 0,4% rumeguș fin;
— 0,3% acid lignosulfonic.

După presare, tehnologia plăcilor negative urmează același circuit.

3.1.6. FORMAREA PLĂCILOR ELECTROD

Formarea plăcilor de tip pastat

După maturizare plăcile pastate conțin aproximativ:

	Negativa	Pozitiva	
Oxizi de plumb:	(78,2—82,4)%	(79,5—81,7)%	
Sulfat de plumb:	(13,0—15,0)%	(14,0—16,0)%	
Plumb metalic:	(1,0— 2,0)%	(1,0— 2,0)%	
Expanderi:	(0,6— 0,8)%	(0,3— 0,5)%	(fulgi dynel)
Apă:	(3— 4)%	(2— 3)%	

Ele se pot folosi pentru realizat acumulatoare cu plăci neformate. Aceste acumulatoare se formează bloc și se livrează încărcate cu electrolit (IE).

Marea majoritate a plăcilor maturizate trec la formare în cuve în vederea realizării tipului de acumulatoare uscate, încărcate (UI) sau descărcate (UD).

Procesul de formare are loc în încăperi speciale, ventilate, prevăzute cu paviment antiacid și linii de formare izolate electric. Liniile de formare pot fi fixe, compuse din cuve așezate pe suporți și înseriate electric. Cuva constituie un element de acumulator de capacitate nx capacitatea unei plăci pozitive (n reprezintă numărul plăcilor pozitive din cuvă). Fiecare placă pozitivă se interpune între două plăci negative, astfel că în fiecare cuvă există un număr $n + 1$ plăci negative.

Plăcile pozitive și negative se fixează în ghidaje, la egală distanță, în așa fel ca să se evite orice contact fizic între ele, contact care provoacă scurtcircuite și compromite formarea. De aceea înainte, de introducerea în ghidaje, plăcile se curăță și se elimină defectele de planeitate sau denivelările accidentale.

În cuve se introduce electrolit de mică densitate (1,05—1,10) g/cm^3) și, înseriate, constituie o baterie, care se alimentează la o tensiune continuă de N. 2,75 volți (N reprezintă numărul de cuve de pe o linie de formare).

În procesul clasic de formare, timpul necesar este de 16—22 ore și depinde de:

— numărul treptelor de curent;
— intensitatea curentului de treaptă;
— densitatea electrolitului de formare;
— grosimea plăcilor electrod și afinarea masei active.

În urma procesului de formare plăcile negative au o culoare cenușie, (oxizii de plumb și sulfații transformîndu-se în plumb spongios), iar plăcile pozitive, de culoare brun-roșcată, și-au convertit componentele active (oxizii și sulfații) în două tipuri cristaline de PbO_2: α și β.

Formarea de α-PbO_2 sau β-PbO_2 depinde de concentrația electrolitului, de intensitatea curentului de formare, de temperatură și de densitatea pastei. Plăcile care au folosit în procesul tehnologic pastă densă vor avea un raport mai ridicat de α/β PbO_2. La interfața grătar-masă activă se formează preferențial αPbO_2, strat bine aderent și cu rol protector în coroziunea grătarului. Structura β-PbO_2 prevalează în cazul electroliților mai denși, a intensităților mai mari de curent și a temperaturilor ridicate [60—80]°C.

Plăcile pozitive cu exces de α-PbO_2 conferă cicluri de viață mai numeroase acumulatorului, iar cele cu pondere mai mare de β-PbO_2 favorizează regimurile de curenți mari în descărcare.

Procesul clasic de formare necesită curenții mari, etajați de obicei în două sau trei trepte, și timp relativ îndelungat: pentru formarea în cuve, (16—22)h, pentru formare bloc (36—40)h. Pînă la tensiunea de 2,4 V/element se folosesc intensități de curent ridicate, după care se reduce, de obicei, intensitatea la jumătate sau la o treime.

În lanțul tehnologic, formarea plăcilor este o verigă mare consumatoare de curent și fracționează, datorită duratei, continuitatea procesului tehnologic.

Polarizarea de activare și cea de concentrație mărește rezistența internă și contribuie la creșterea tensiunii pe cuvă (element) pînă la 2,75 V, tot ea

amplifică efectul Joule și contribuie la creșterea temperaturii. În acest fel o mare parte din energie destinată conversiei electrochimice se pierde în efecte secundare: căldură și disocierea apei din electrolit la tensiuni mai mari de 2,35 V/element.

Reducerea sau înlăturarea polarizării ar contribui substanțial la micșorarea consumului energetic în procesul de formare și la economie de timp. În brevetul 3.929.505 din decembrie 1975 (S.U.A). se oferă o soluție, verificată practic: formarea prin impulsuri de curent.

Pentru înlăturarea polarizării și consecințelor sale negative, se propune periodic o inversare de sens a curentului de formare. Mărimea și durata curentului invers trebuiesc alese de așa natură ca să înlăture numai efectul polarizării, fără să provoace efectiv o descărcare a electrozilor.

Cînd tensiunea de formare atinge o anumită valoare pe element se comandă inversarea curentului pentru 50 milisecunde. La începutul formării după fiecare 15 secunde se produce o inversare de curent, iar la sfîrșitul încărcării, după 8 secunde. Curenții de formare sînt de ordinul a (85—100) C_{20} și formarea completă se efectuează în (30—60) minute.

Această metodă putîndu-se aplica atît procesului de formare în cuve cît și celui de formare bloc reduce sensibil costurile de producție și contribuie la facilitarea unui proces continuu de fabricație, de mare productivitate.

Formarea plăcilor de mare suprafață (Planté)

Pentru scurtarea duratei de formare plăcile lamelare, de mare suprafață, se folosesc în general două metode:

a) *Formarea în două etape:* formarea „albă" a plăcilor pozitive, în care agenții de formare atacă placa mărindu-i suprafața specifică, urmată de formarea „brună" în cuve, cu perechi de plăci pozitive și negative, sub densități reduse de curent [(4—6)mA/cm^2)], timp de (30—50) ore.

b) *Formarea în acid sulfuric de joasă densitate* [(1,06—1,089)g/cm^3] în care se adaugă clorat de sodiu sau de potasiu în proporție de (10—15)g/litru (se pot folosi și alți aditivi ca agenți de formare: acid azotic și azotați, permanganați etc.)

După formare se impune o completă înlăturare a urmelor de agenți de formare pentru prevenirea deteriorării plăcilor în timpul funcționării (spre exemplu dizolvarea plumbului sub forma de $PbCl_2$ datorită clorului rezidual). Se recomandă imersarea plăcilor în apă sau acid diluat. Uneori se efectuează 1—3 cicluri de încărcare-descărcare pentru epurarea completă a plăcilor.

3.1.7. SPĂLARE-USCARE PLĂCI

După oricare din metodele de formare (exceptînd formarea bloc) se impune eliminarea acidului rămas în porii plăcii, pentru evitarea unei sulfatări profunde, soldată adeseori cu pierderi irecuperabile de capacitate.

Spălarea și uscarea plăcilor se face diferit pentru cele două variante de acumulatoare livrate uscat.

Spălare-uscare pentru varianta „UD"

După formare, eliminarea acidului se face prin mai multe procedee:
— spălare statică prin imersie;
— spălare conveiorizată, prin trecerea plăcilor cu viteză redusă sub duşuri cu apă;
— spălare prin deplasarea rastelelor cu plăci în contracurent de apă.

Spălarea conveiorizată, prin stropire, poate asigura în continuare trecerea prin cuptorul-tunel de uscare şi consum mai puţină manoperă.

În timpul uscării şi după, plăcile negative în contact cu oxigenul din aer şi umiditatea atmosferică se oxidează, echivalînd cu o descărcare, întrucît diferenţa de potenţial între electrozi este, în acest caz, practic nulă.

Aceste plăci, asamblate în grupuri şi montate în celule, după înseriere, acoperire cu capace şi etanşare, constituie acumulatorul uscat-descărcat(UD).

Spălare-uscare pentru varianta „UI"

În această variantă se urmăreşte protejarea electrozilor de aşa natură incît să-şi păstreze integral capacitatea. În acest scop, există mai multe procedee:

a) Protejarea împotriva oxidării a plăcilor negative;

b) Protejarea împotriva oxidării a plăcilor negative şi a celor pozitive împotriva carbonatării;

c) Protecţia prin uscare în atmosferă inertă sau reducătoare a ambelor tipuri de placă.

a) Protejarea plăcilor negative începe de la scoaterea lor din cuva de formare şi introducerea în cuve cu apă. Din cuvele cu apă se aşază în rastele speciale, plasate în jgheaburi cu apă prin care se deplasează în contracurent, cu viteză redusă. După eliminarea acidului, apa se evaporează complet prin introducerea rastelului într-o baie de petrol, cu temperatură controlată, superioară punctului de fierbere a apei.

După evaporarea apei plăcile se protejează împotriva oxidării prin imersie, cu rastel cu tot, într-o baie de parafină diluată. Urmează evaporarea solventului, răcirea progresivă a plăcilor, scoaterea şi repartizarea lor pentru asamblare în acumulatoare „uscat-încărcate".

b) Imersarea plăcilor într-o soluţie de acid boric în proporţie de (0,5—1,2)%, în raport de masa activă a plăcilor, asigură negativelor protecţia împotriva oxidării şi plăcilor pozitive împotriva carbonatării. Se recomandă, ca variantă mai economică, introducerea acidului boric, în această proporţie, la nivelul formării plăcilor.

Pentru placa negativă se consideră eficientă introducerea acidului boric în masa activă în procent de (0,5—3)%.

Acoperirea plăcilor, prin stropire sau imersare, cu o soluţie de metilsilicon se consideră o soluţie bună, însă mai puţin economică.

c) Acest procedeu este în prezent mai larg răspîndit şi cu echipament adecvat (instalaţii Tiegel) asigură şi eficienţă şi costuri reduse. Din cuvele de formare, plăcile pozitive şi negative se scot, asamblate în cadrele de formare şi se introduc într-un suport metalic acoperit cu apă. Acest suport se

introduc apoi în bazinele de spălare cu apă caldă. După eliminarea acidului cu acest cadru se introduc în cuptoarele de uscare. Un curent de gaze inert-reducătoare, la temperaturi superioare punctului de fierbere a apei, asigură o bună uscare, iar plăcile se acoperă superficial cu un film rezistent la oxidare, respectiv carbonatare.

Compoziția gazelor și limitele termice asigură o bună uscare și protecție.

O variantă și mai economică, pusă la punct de E.S.B. Inc. (S.U.A.), formează plăcile asamblate în celule definitive, cu membranele separatoare corespunzătoare. Aceste celule cadru, fără capac și fără fund se scot, după formare, în ramele de spălare-uscare și se introduc după eliminarea acidului, în cuptoarele de uscare. Un curent forțat de gaze, la temperaturi mai reduse (dictate de natura membranelor separatoare) asigură uscarea și stratul protector. După uscare, prin termosudarea capacului general și a fundului, de acest cadru din material plastic de aceeași natură, se obține acumulatorul în varianta U.I.

3.1.8. ASAMBLAREA ACUMULATOARELOR

Asamblarea acumulatoarelor de demaraj auto

Prin ponderea și importanța lor în fabricația de acumulatoare, li s-a acordat cea mai mare atenție la nivel de cercetare și de producție.

Toate acumulatoarele auto sînt policelulare și marea lor majoritate cu șase celule într-o structură monobloc. Materialul din care s-a realizat monoblocul, a fost în trecut ebonita presată, iar pentru închiderea celulelor, capace individuale, din același material. Etanșarea, în cazul capacelor individuale, s-a realizat cu adezivi bituminoși, iar pentru capacele generale cu rășini poliuretanice sau epoxidice. Înserierea dintre celule s-a realizat prin legături masive din plumb aliat (v. fig. 1.20, *a* și *b*).

Greutatea ebonitei și a plumbului din legături a afectat negativ indicatorul de energie specifică și a constituit un balast inutil pentru utilizator.

În prezent monoblocurile se fac din materiale plastice, termosudabile. Rezistența mecanică, în special cea de impact, a permis reducerea dimensională a pereților monoblocului, iar legăturile de înserire, prin pereții despărțitori, au contribuit la reducerea consumului de plumb și a rezistenței interne (v. fig. 1.20, *c*).

Influența asupra căderii de tensiune, în diferite regimuri funcționale, este ilustrată în figura 1.21. În aceste tipuri constructive se pot asambla:

— plăcile maturizate, neformate, cu formarea în monoblocul definitiv și livrare în stare încărcată, cu electrolit (IE). Formarea în monobloc se poate face în două moduri: cu electrolit de densitate redusă [(1,06—1,12)g/cm^3] sau electrolit de densitate normală ajungînd în final la 1,28 g/cm^3.

În primul caz durata formării complete este mai scurtă, consumul de energie electrică mai redus, însă este necesară operația suplimentară de golire a electrolitului de formare și umplerea bateriei cu electrolit de densitate corespunzătoare stadiului de formare completă.

— plăcile formate și neprotejate pentru varianta „UD", fără electrolit și punerea în funcțiune la utilizator. Se cheltuiește astfel o energie suplimentară, însă depozitarea și transportul sînt mult facilitate.

— plăci protejate împotriva oxidării și carbonatării, pentru acumulatoare „UI", care la utilizator, după umplerea cu electrolit de 1,28 g/cm³, nu mai necesită încărcare, sau, în caz extrem, o încărcare redusă. În această variantă se economisește energia de formare, iar transportul și depozitarea nu ridică probleme.

O variantă remarcabilă de formare bloc, a fost realizată de Globe-Union (S.U.A.). Plăcile maturizate se asamblează, într-unul din tipurile constructive menționate, se introduce în celule electrolitul de densitate redusă, se realizează o încărcare completă rapidă, după încărcare se golește electrolitul și apoi bateria este supusă unei operații de centrifugare sub o accelerație de (15—25)g pentru eliminarea electrolitului rămas în plăci. După această operație bateria se poate umple cu electrolit normal și se livrează în varianta încărcată-cu electrolit (IE), sau se sigilează și se livrează uscat-încărcate (UI).

Schematic, tehnologia se prezintă ca în figura 3.8. Plăcile de polaritate opusă, indiferent de variantă, se separă între ele cu membrane simple, membrane cu două straturi sau cu membrane tip buzunar, care de obicei îmbracă placa pozitivă.

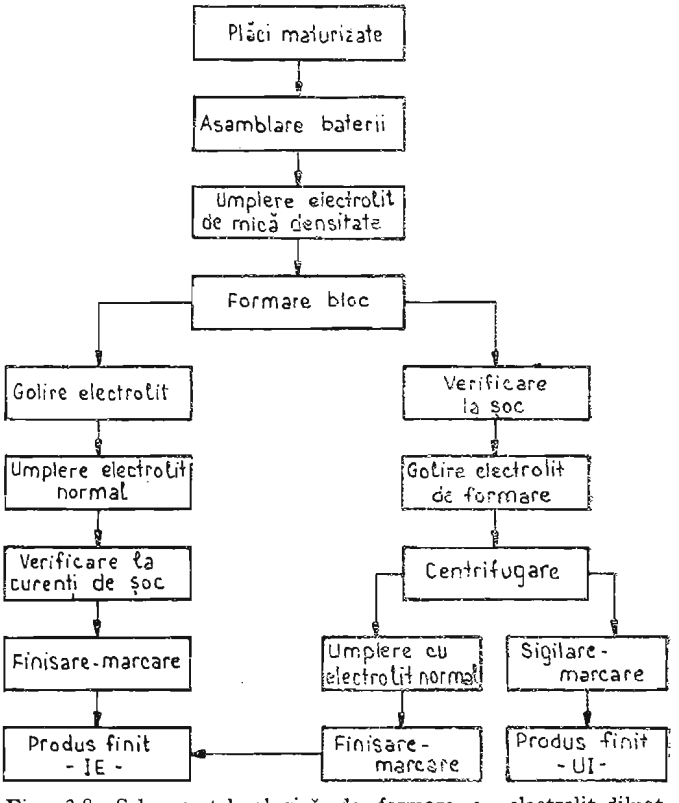


Fig. 3.8. Schema tehnologică de formare cu electrolit diluat (densitate redusă).

Asamblarea elementelor de tracțiune și staționare

Membranele nervurate sau cele cu strat de împîslitură, au nervurile sau folia de nețesut alineată plăcii pozitive.

Cutiile de element sînt din ebonită sau din material plastic: polietilenă, polipropilenă, stiren-acrilo-nitril (SAN), policarbonați, polisulfone ș.a.

În aceste cutii se asamblează plăci maturizate pentru elemente formate bloc care se livrează în stare încărcată, cu electrolit (IE) plăci formate și neprotejate pentru elemente UD sau plăci formate și protejate, pentru elemente UI.

La elementele în cutii de ebonită etanșarea capac-cutie se face cu bitum, iar etanșarea dintre polii-bornă și capac, prin intermediul unei garnituri de cauciuc, elastic și rezistent la acid.

Elementele în cutii, și respectiv capace, din polipropilenă, se termoetanșază. Etanșarea acestor elemente cu bitum nu este satisfăcătoare din cauza slabei aderențe dintre bitum și materialul plastic.

Elementele în cutii din policarbonați sau SAN se etanșază cu ajutorul unor rășini corespunzătoare.

Grupul pozitiv de n plăci (pastate sau tubulare) se împerechează cu un grup negativ de $(n + 1)$ plăci pastate. Între plăcile de polaritate opusă se intercalează separatorul simplu și nervurat, cu nervurile spre placa pozitivă; neted, dublat de o folie perforată și ondulată adiacentă plăcii pozitive; separatorul nervurat cu folie de nețesut așezată spre electrodul pozitiv.

Pentru elementele de capacitate mai redusă există și cutii policelulare (3 și rareori 6 celule), în majoritatea cazurilor din ebonită. În acest caz, după asamblare, celulele se închid cu capace individuale, se etanșează cu bitum și se înseriază cu legături exterioare, masive, sudate.

Elementele de capacitate medie și mare se grupează în baterii de 3, 6, 12 sau 24 elemente. Gruparea se face în containere de lemn sau metal protejate antiacid, iar înserierea prin legături sudate (rigide sau elastice) sau prin legături înșurubate, cînd s-au încastrat în polii elementului piulițe filetate.

Asamblarea elementelor cu plăci de mare suprafață (Planté)

Această asamblare se face la utilizator, de echipe de montaj, în conformitate cu instrucțiunile producătorului. Vasele elementelor sînt din: sticlă, policarbonați, vase de lemn căptușite cu plumb sau din ebonită specială.

Vasele-element se așază pe postamente de lemn sau de beton protejat cu gresie antiacidă, prin intermediul unor izolatori (din sticlă, ceramică sau material plastic). Dimensiunile izolatorului se recomandă de producător și depind de greutatea și capacitatea elementelor. Ele trebuie să aibă și o rezistență mecanică adecvată, iar înălțimea și formatul de natură să prevină pierderile de energie prin conturnare.

3.2. ACUMULATOARE ALCALINE

De-a lungul unei istorii de peste opt decenii, tehnologia acumulatoarelor alcaline s-a diversificat în raport de varietatea tipurilor de electrod impusă de modificarea concepțiilor constructive și mai ales de exigențele funcționale legate de modernizări și de noile domenii de utilizare. Alături de electrozii robuști și masivi necesari acumulatoarelor de mare capacitate utilizate în bateriile staționare sau în aplicațiile industriale, și-au făcut loc electrozii tot mai subțiri, pînă la dimensiuni de folie, în care suportul activ este legat printr-un proces de sinterizare, destinați acumulatoarelor de demaraj sporit miniacumulatoarelor sau microacumulatoarelor utilizate ca sursă autonomă pentru aparatura electronică.

Toată marea diversitate de acumulatoare alcaline clasice are la bază două tipuri de electrozi catod: electrodul de nichel și cel de argint, și trei tipuri de electrozi anod: de fier, de cadmiu și de zinc. Din combinarea acestora rezultă principalele cupluri electrochimice: Ni-Fe, Ni-Cd; Ni-Zn; Ag-Zn; Ag-Cd.

3.2.1. ACUMULATOARE ALCALINE Ni-Fe

Fabricația de acumulatoare nichel-fier se folosește în prezent de următoarele tipuri de electrod:

La placa pozitivă:	*La placa negativă:*
electrozi tubulari	electrozi casetați
electrozi casetați	electrozi sinterizați
electrozi sinterizați	

• **Placa pozitivă tubulară** este formată dintr-un șir de tuburi perforate, dispuse vertical, cu diametrul de 6,3 mm. Tuburile s-au realizat din tablă de oțel lată de 24 mm și de 0,13 mm grosime, perforată, nichelată și roluită prin spiralare. Roluirea se face în două sensuri: spiralarea stînga și respectiv dreapta, iar tuburile se așează în placă alternativ stînga și respectiv dreapta, ca tendința de torsionare a unui tub într-un sens să fie anulată de cea a tubului vecin, în sens contrar. După tăierea, la o lungime corespunzătoare înălțimii plăcii, tuburile se umplu cu masă activă, se închid prin presarea extremităților și se așază în rama plăcii unde se fixează prin presarea ramei sau prin sudură în puncte. Un tub de 100 mm lungime și diametrul de 6,3 mm, umplut corect cu masă activă, are o capacitate de 1,25 Ah, în regim funcțional de 5 h. Pe această lungime, echidistant, se găsesc opt inele de oțel nichelat care întăresc tubul și împiedică ieșirea masei active.

Încărcarea cu masă activă se face într-o matriță care conține un set de tuburi (în mod obișnuit 8 tuburi) și se introduce succesiv: hidroxid de nichel și fulgi de nichel care se presează ciclic. Pe 1 cm lungime de tub sînt aproximativ 30—32 straturi în care fulgii de nichel se găsesc în proporție de 12—13% și se introduc pentru îmbunătățirea conductivității.

• **Placa pozitivă casetată** are masa activă închisă în casete perforate, dispuse în general orizontal (rareori vertical). Casetele se execută din benzi de tablă de oțel cu grosimea de 0,1 mm cu lățime, depinzînd de grosimea electrodului și de lățimea casetei. După perforarea, prin poansonare sau roluire, benzile se nichelează. După nichelare, spălare și uscare benzile se profilează, se introduc brichetele de masă activă între două benzi profilate, care se fălțuiesc și apoi se taie la lungime. Aceste casete au cantități de masă activă diferită, în funcție de grosimea, respectiv lățimea casetei. O casetă mai groasă, cu greutate mare de masă activă, între are o suprafață de contact cu electrolitul mai mică și este adecvată unor regimuri mai ușoare.

În casete se introduc brichete cu lungimi tipizate, de 125 mm, iar cantitatea de masă activă și lățimea brichetelor, în funcție de tipul de electrod, este înscrisă în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4

Caracteristicile brichetelor pentru plăcile casetate

Tipul de electrod	Masa brichetei de 125 mm lungime [g]	Lățimea casetei [mm]
De regim ușor	11	14,6
De regim mediu	6	14,6
De regim rapid	3,5	9,6
De regim ultrarapid	2,3	9,6

Brichetarea se face asupra unui amestec de hidroxid de nichel cu adaos de fulgi de nichel în proporție de (10—14)%.

• **Placa negativă casetată.** Masa activă se închide în casete realizate din tablă de oțel de 0,07 mm, cu lățime de 18 mm, din care partea perforată are 11 mm. După perforare benzile se nichelează, se decupează la lungime de 76 mm, se profilează și se închid prin fălțuire, două cîte două, pentru realizarea unei casete late de 13 mm. Caseta se umple cu pulbere de masă activă negativă prin 15—20 presări succesive, apoi se plasează în deschiderea unei rame și se fixează prin presare.

După un alt procedeu, casetele se realizează din tablă de (0,07—0,1 mm) în proces continuu, se introduc de asemenea în proces continuu brichetele și după fălțuire se taie caseta corespunzător înălțimii plăcii (casetele se dispun vertical).

Placa nu are ramă laterală, casetele se prind de talpa inferioară și de rama superioară, se presează și se sudează ca să se realizeze un ansamblu rigid. În general, în acest caz nici benzile de tablă perforată și nici părțile de prindere în placă nu se nichelează (pentru comenzi speciale, la cerere, sau pentru acumulatoarele destinate climatului tropical, se efectuează și nichelarea).

Masa activă negativă este formată din pulbere de fier redus („Ferum Reductum") de mare puritate, în care se mai adaugă, în cantități reduse, sulfură de fier, oxid de mercur, oxid de cadmiu și alți aditivi care contribuie la creșterea conductivității, reducerea degajării de gaze prin creșterea

supratensiunii etc. Fulgii de nichel introduși în masa activă negativă au rolul de a îmbunătăți conductivitatea materialului și cel de masă antipolară, în caz de inversări de polaritate la descărcări profunde.

Cantitatea de masă activă, pentru brichete de 125 mm lungime, este mai mică decît cea de masă pozitivă, pentru brichete de aceeași lungime și lățime și depinde de regimul funcțional:

Pentru regimuri ușoare: 9,5 g; lățimea casetei: 14,6 mm
Pentru regimuri medii: 5,0 g; lățimea casetei: 14,6 mm
Pentru regimuri rapide: 2,9 g; lățimea casetei: 9,6 mm
Pentru regimuri ultrarapide: 1,7 g; lățimea casetei 9,6 mm

• **Placa negativă sinterizată.** În tehnologiile moderne, și în special pentru acumulatoare de capacități mici și mijlocii, se folosesc și plăci electrod sinterizate. Acest procedeu este foarte răspîndit la cuplul Ni-Cd și catodul poate fi preluat de la acumulatorul respectiv; placa negativă diferă însă prin conținut de negativa omoloagă și se impune o tehnologie specifică.

Un amestec omogen de pulbere aciculară sau cu ramificații fine de fier (64%) cupru (30%) și oxid de mercur (6%) supus unei presiuni mari (peste 800 daN/cm²) pe o țesătură fină de oțel, într-un cadru cu dimensiunile plăcii, dă naștere unei plăci de grosime corespunzătoare și cu o mare porozitate. După sinterizare, în atmosferă reducătoare neutră, la (600—650°C, rezultă o placă cu caracteristici mecanice și electrice superioare.

• **Asamblarea.** Plăcile se asamblează în grupuri prin legare la paralel în scopul de a mări capacitatea unui element la n x capacitatea unei plăci pozitive. Grupul de plăci negative este format din $n+1$ plăci și separarea împotriva contactului ionic dintre plăcile opuse se face prin tije sub formă de spini dubli (denumiți și „agrafe de păr" care se așază pe placa pozitivă și intră de o parte și de alta în adîncitura dintre două tuburi. Se folosesc și membrane netede, microporoase, prinse echidistant între spinii arcuitori, ca să se păstreze distanța dintre plăci. Partea de jos a plăcilor și cele laterale sînt izolate de cutia metalică prin niște rame de material plastic care îmbracă marginile respective.

Montajul grupurilor de plăci se face, izolat electric, în cutii de oțel, îndoite și sudate pe una din laturi. Fundul și capacul cutiei, din același material, se sudează de cutie. La grupurile mai grele cutia are fețele nervurate pentru mărirea rezistenței și este prevăzută cu cîte unul sau două bosaje, pe cîte două fețe opuse, pentru a putea fi prinsă în containerul bateriei modul.

Capacul bateriei este prevăzut cu două găuri circulare, prin care ies polii elementului, etanșarea lor făcîndu-se cu ajutorul unor garnituri de cauciuc (v. fig. 1.57).

Între găurile de ieșire a polilor se prevede fixarea unui ventil-filtru care permite, la presiunile ridicate de la finele încărcării, ieșirea gazelor, însă împiedică pătrunderea aerului atmosferic, care prin conținutul său de CO_2 provoacă carbonatarea electrolitului și respectiv degradarea lui. Prin aceste ventile valvă se face alimentarea cu electrolit și completarea, în timpul exploatării, cu apă deionizată.

• **Formarea elementelor.** Elementele se înseriază în șiruri de 100—150, în funcție de tensiunea continuă, de alimentare. Între elemente se așază șipci distanțiere (din lemn sau alte materiale izolante) cu grosimi de 25 mm, lățime de (25—30) mm și lungimi adecvate mărimii elementului. Rolul lor este de a permite circulația aerului în vederea disipării căldurii în timpul procesului de formare.

Elementele se încarcă cu soluția apoasă de KOH de concentrație și compoziție diferită, în funcție de tipul constructiv. Elementele cu rezervă mare și foarte mare de electrolit au electroliți de densitate mai redusă decît cele standard, cu rezervă normală de electrolit. Nivelul electrolitului se ridică pînă la înălțimea marcată sau specificată de documentație, iar dacă în timpul ciclurilor de formare scade nivelul, se va completa numai cu apă deionizată.

Formarea elementelor Ni-Fe cu plăci tubulare, respectiv casete, se desfășoară în trei cicluri (v. tabelul 3.5).

Tabelul 3.5

Parametrii ciclurilor de formare pentru elementele Ni-Fe cu plăci tubulare

Parametrul	Ciclul 1	Ciclul 2	Ciclul 3
Durata de încărcare [h]	48	24	15
Curentul de încărcare [A]	0,1 C_5	10 h cu 0,2 C_5 14 h cu 0,1 C_5	0,2 C_5
Descărcarea	pînă la 0,9 V/element	pînă la 0,9 V/element	5,75 h
Curentul de descărcare [A]	0,2 C_5	0,2 C_5	0,2 C_5

Dacă, la ciclul trei, descărcarea cu 0,2 C_2A durează minim 5 h și 45 minute elementele se consideră corespunzătoare, în caz contrar se repetă ciclul respectiv.

În formarea și exploatarea acumulatoarelor Ni-Fe se folosesc soluții diferite de electrolit. În principiu, elementele cu rezervă redusă de electrolit folosesc concentrații mai ridicate, chiar și pentru ciclurile de formare, iar în cazul în care densitatea electrolitului, în timpul funcționării scade la 1,160 g/cm³ (sau mai puțin) electrolitul se golește și se înlocuiește cu altul nou, avînd densitatea mai mare, în vederea conservării capacității plăcilor pozitive în ciclurile funcționale ce urmează. Litiul care se adaugă în electrolit și, suplimentar, la primul ciclu de formare, îmbunătățește performanțele electrodului negativ.

Într-o bună exploatare, se folosesc cinci tipuri diferite de electrolit (v. tabelul 3.6).

Pentru elementele cu foarte mare rezervă de electrolit, se folosește electrolitul de la poziția trei și pentru completări în caz de pierderi și pentru înlocuirea electrolitului degradat funcțional.

Pentru reducerea pierderilor de apă prin evaporare, în special în cazul bateriilor staționare, unii producători adaugă o anumită cantitate de ulei mineral pur, care plutește la suprafață și reduce sensibil pierderile de apă,

Tabelul 3.6

Electroliți pentru elementele Ni-Fe cu plăci tubulare și casetate

Tipul de electrolit	Densitatea [g/cm³] (± 0,002)	Cantitatea de LiOH [g/l]	Înălțimea de electrolit deasupra nivelului plăcilor [mm]	Observații
Electrolit de formare pentru elemente standard	1,229	50±2	15—20	
Electrolit de formare pentru elemente cu exces de volum de electrolit	1,225	35±1,5	72—78	
Electrolit de formare pentru elemente cu foarte mare exces de volum (BHI)	1,207	18±1	55—60	
Electrolitul de completare în cazul pierderilor de electrolit	1,214	25±1,5	15—20 sau 72—78	Nu se folosește pentru elemente cu foarte mare necesar de electrolit
Electrolit de înnoire, după scăderea densității la 1,160 g/cm³	1,249	15±1	15—20 sau 72—78	idem

în special în cazul climatului tropical. Cantitatea de ulei variază în funcție de mărimea elementului și de tipul constructiv și se cuprinde în limitele a (15—95)cm³/element.

• **Baterii de elemente.** Elementele Ni-Fe se pot livra, după ultimul ciclu de formare, ca atare sau se asamblează în baterii modul (6,12 sau 24 V). Dacă pentru bateria modul se folosește lemnul, el protejează prin impregnare sau vopsire cu o soluție bituminoasă.

În bateria modul elementele se fixează fără joc. Legăturile de înseriere dintre elemente sînt rigide sau semirigide de tip bandă de cupru nichelată; legăturile dintre module sînt de tipul cablu multifilar cu papuci nichelați. Capetele de pol filetate, piulițele și rondelele folosite sînt nichelate cu strat gros, pentru condiții grele de exploatare.

3.2.2. ACUMULATOARE ALCALINE Ni-Cd CU PLĂCI SINTERIZATE

Tipurile vechi, tipurile de mare capacitate sau cele exploatate în condiții grele se fac cu electrozi pozitivi tubulari și casetați și cu electrozi negativi casetați sau de tip sinterizat. Pentru că tipurile acestea nu sînt nici moderne

și nici cele mai economice, și pentru că ele nu diferă esențial de cele prezentate sumar la § 3.2.1, nu vor mai fi luate în discuție.

În fază de model experimental, plăci sinterizate s-au realizat încă din 1920, iar în anul 1928, o soluție constructivă și tehnologică a fost patentată, fără urmări practice.

Abia în anii celui de al doilea război mondial elementul Ni-Cd cu electrozi sinterizați se impune în aviație și în alte aplicații speciale. După război, domeniul de aplicație se extinde și în prezent se produc în toate țările cu tehnici avansate și se impun în special în utilizări cu regimuri și cu temperaturi de lucru negative.

Materialul de bază

Pulberea de nichel de puritate foarte ridicată, cu granulație foarte fină este cel mai solicitat material. Pentru o structură cît mai bună a plăcilor sinterizate dimensiunile particulelor trebuie să se cuprindă între 3 și 5,5 μm (fracțiunile mai mici de 3 μm se admit în proporție redusă, iar cele mai mari de 5,5 μm sînt excluse).

Conținutul de Cu, Fe, Si și compușii acestora se evită pe cît posibil, în special la placa pozitivă.

Cele mai bune rezultate, în special la produsele militare, au fost obținute cu pulberi de nichel provenite din nichel carbonil. Nichelul carbonil, $Ni(CO)_4$, fiind un gaz extrem de toxic, tehnologia pulberilor realizate pe această cale este dificilă și pe plan mondial aproape în întregime monopolizată de International Nickel Limited (Marea Britanie).

Normativele americane militare impun pulberilor de nichel (din nichel carbonil) următoarea componență:

Ni	minim 99,1%
C	maxim 0,2%
O_2	maxim 0,5%
Fe	maxim 0,15%
S	maxim 0,005%
Alte metale	maxim 0,045%

Greutatea specifică aparentă cuprinsă între 0,5 și 0,8 g/cm^3, cu suprafața specifică de minim 0,5 m^2/g, asigură o porozitate maximă a plăcilor sinterizate.

Japonezii au folosit, cu bune rezultate, la sinterizarea plăcilor pozitive, pulberi obținute pe cale electrolitică, de mare puritate.

Sinterizarea plăcilor

Sinterizara este un proces termic prin care o structură granulară incoerentă se transformă într-un corp coerent, fără să se fi atins punctul de topire al materialului respectiv. În cazul plăcilor de acumulatoare Ni-Cd, particulele pulberii de nichel se sinterizează pe un suport metalic: tablă de oțel de 0,1 mm, perforată și nichelată sau țesătură fină, de aceeași grosime, nichelată. Suportul de tablă sau de țesătură nu afectează performanțele electrice, din punct de vedere economic se preferă tabla perforată care este mai ieftină.

Există mai multe metode de sinterizare:

— Sinterizarea directă a pulberii de nichel pe suportul de tablă perforată sau pe țesătură, la temperaturi cuprinse între 800 și 1000° C. După sinterizarea apar contracții mari datorită tasării materialului la căldură și topirii vîrfurilor. Sinterizarea are loc timp de 5 — 20 minute, însă timpul de răcire este mult mai mare. Atmosfera din tunelul de sinterizare trebuie să fie neutră sau reducătoare. Metoda este de mică productivitate și costisitoare.

— Un amestec de pulbere de nichel cu acizi grași și alcooli polivalenți formează o masă plastică care se extrude sau se acoperă la grosimea dorită, pe suportul metalic, și apoi se sinterizează.

— Sinterizarea unei suspensii de pulberi de nichel care se depune, în proces continuu pe banda suport (tablă perforată sau țesătură). Banda cu depunerile respective trece printr-un tunel de uscare și apoi prin cel de sinterizare în proces continuu. Acest procedeu a fost preluat cu succes de SAFT — Franța, realizînd plăci electrod de diferite grosimi cu performanțe de vîrf. În figura 3.9 se prezintă, schematic, succesiunea fazelor tehnologice.

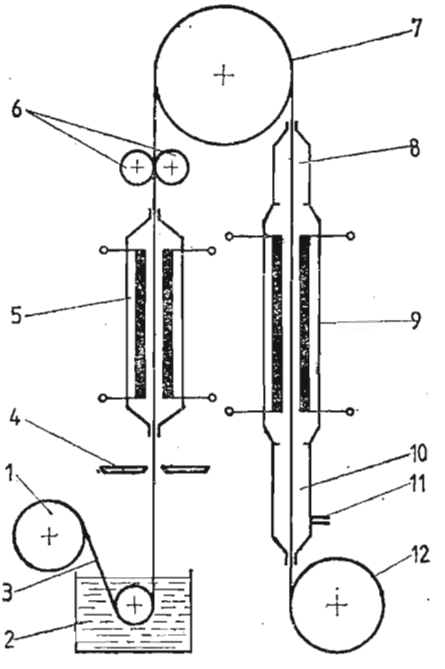


Fig. 3.9. Schemă tehnologică pentru sinterizarea benzilor:

1 — bobină cu bandă; *2* — masă activă (pastă moale); *3* — bandă perforată; *4* — răzuitoare; *5* — cuptor de uscare; *6* — role de egalizare; *7* — rolă de antrenare; *8* — zonă de preîncălzire; *9* — cuptor de sinterizare; *10* — zonă de răcire; *11* — intrare gaz protector; *12* — rolă pentru banda sinterizată.

O pastă moale, formată din pulbere de nichel-carbonil de joasă densitate [(0,5 — 0,6)g/cm³], cu o soluție apoasă vîscoasă de carboximetilceluloză [(1 — 5)%] se amestecă omogen (pulberea de nichel și soluția apoasă de celuloză se amestecă în proporții egale).

Banda perforată sau țesătura, trasă de pe o bobină, trece prin pasta de nichel antrenînd, de o parte și de alta, un strat de o anumită grosime (în funcție de vîscozitatea pastei) trece printr-o fantă de egalizare, apoi printr-un tunel vertical de uscare (aici se elimină integral apa) și în continuare printr-un tunel cu mai multe zone: de presinterizare, de sinterizare și de răcire. La baza zonei de răcire se prevede ajutajul pentru admisia gazului protector. În final banda sinterizată este bobinată pe un mosor și pregătită pentru operațiile ulterioare.

Temperatura de sinterizare fiind de (800—1000)° C, componenții organici se descompun și contribuie la creșterea porozității.

Cu cît temperatura de sinterizare este mai ridicată și timpul mai lung cu atît porozitatea scade, și în aceeași măsură suprafața specifică. Dacă pudra de nichel, din nichel carbonil, are o suprafață specifică în limitele a (0,6—

0,75) m^2/g, după sinterizare, suprafața specifică se înjumătățește [(0,25—0,50)m^2/g)].

— În ultimii ani s-a încercat, cu succes, obținerea electrozilor de nichel sinterizat pe suport microporos, eliminîndu-se astfel complicațiile legate de contracția plăcii în timpul sinterizării. Suportul din rășină poliesterică sau din polipropilenă microporoasă (cu pori de dimensiuni cuprinse între 50 și 500 μm.

Acest suport impregnat cu pulbere de nichel, uscată, de dimensiuni cuprinse între 2,6 și 3,4 μm, și densitate aparentă (0,5—0,6) g/cm^3, trece printr-un cuptor cu o creștere progresivă a temperaturii. La 450° C se încheie eliminarea componentelor organice volatilizate și sinterizarea are loc în continuare între 700 și 1000° C (sinterizarea la 1000° C durează 1 h). Porozitatea realizată prin acest procedeu este mare [(84—92)%].

Impregnarea electrozilor

Electrozii sinterizați, benzi sau plăci mamă cu plăci elementare multiple au aceeași compoziție și respectiv aceeași structură. Diferențierea lor s e face prin impregnare cu substanțe diferite, transformîndu-se abia în urma acestei operații, în anozi și catozi.

• **Impregnarea plăcii pozitive** se face în trei moduri: printr-un proces de vacuum, respectiv de polarizare, printr-un proces de descompunere termică sau printr-un proces de electrodepunere.

a) *Procesul de polarizare* se desfășoară în patru trepte: imersarea plăcilor în soluții de nitrat de nichel; polarizarea catodică în soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu; spălarea plăcilor și în final uscarea lor. Aceste patru trepte succesive se repetă în mai multe cicluri, pînă ce depunerea de masă activă, însumată, are valoarea vizată.

1. Imersarea în vederea impregnării cu nitrat de nichel se face la o presiune joasă (vacuum), la maximum 40 mm Hg, și durează (7—16) minute. Soluția este la limita de saturare (aproximativ 250g de nichel pe litru, iar conținutul liber de acid azotic de (2—5)g pe litru. Se folosește uneori un adaos [(5—10) % din conținutul de nichel] de cobalt pentru îmbunătățirea capacității plăcii pozitive și menținerea ei cît mai constantă pe parcursul ciclurilor funcționale.

2. Polarizarea catodică se face cu soluție fierbinte de hidroxid de sodiu sau potasiu (se preferă hidroxidul de sodiu din motive economice). Placa de polarizat se plasează în mijlocul unei celule, avînd, de o parte și de alta, două plăci contraelectrod din nichel. Celula se poate face din nichel, inox sau material plastic termorezistent. Dacă celula este din nichel, pereții acesteia joacă rolul de contraelectrozi. Concentrația electrolitului, (10—25)%, temperatura (75—100)° C, iar densitatea de curent uzuală este de 8 A/dm^2. După aproximativ 20 minute, electrolitul se returnează, prin golire într-un rezervor, și se recirculă.

3. După polarizare plăcile se așază în cadre și se spală în bazine mari, în contracurent de apă. Ca să se evite adsorbția impurităților din apa curentă se recomandă apă deionizată la temperatura de (60 . . . 80)° C, iar timpul de

spălare variază între 1 și 3 ore. Dacă dispare orice urmă de alcalinitate (probată cu ajutorul fenolftaleinei) se consideră spălarea terminată.

4. După spălare, plăcile se usucă la (70—80)° C timp de (4—5) ore. Cantitatea de masă activă, depusă într-un singur ciclu, corespunde unei capacități insuficiente, de aceea ciclurile se repetă de mai multe ori. Cu fiecare ciclu, corect efectuat, creșterea în greutate și respectiv capacitatea de placă se mărește.

În tabelul 3.7 s-au înscris: sporul de masă al plăcii, pentru fiecare ciclu și cumulativ, și valoarea teoretică a capacității.

Tabelul 3.7

Parametrii plăcii pozitive după impregnare

Ciclul de impregnare	Sporul de masă [g]		Capacitatea teoretică [Ah] corespunzătoare sporului de masă [Ah]
	Pe fiecare ciclu	Cumulativ	
1	11,25	11,25	3,25
2	9,10	20,35	5,88
3	7,45	27,80	8,03
4	7,47	35,27	10,19
5	4,70	39,97	11,55
6	4,91	44,88	12,97
7	4,05	48,93	14,14
8	3,61	52,54	15,18
9	2,68	55,22	15,96
10	1,70	56,92	16,45

Pentru o placă pozitivă normală se consideră suficiente 4 sau 5 cicluri de impregnare, corespunzînd unei capacități reale de aproximativ 0,30 Ah/cm^3 din volumul plăcii.

Pentru plăci de mare capacitate, ciclurile de impregnare sînt 12—15.

Acest proces, cu un număr atît de mare de impregnări ciclice, este greu de mecanizat și automatizat. SAFT — Franța a realizat însă un procedeu de impregnare continuă pentru ambele tipuri de placă, prin modificarea procesului de polarizare.

b) *Descompunerea termică* se efectuează în cinci trepte succesive:

1. Plăcile așezate în cadre (rackuri) sînt mai întîi degresate (de exemplu în acetonă caldă). Se imersează apoi în băi cu azotat de nichel hexahidrat, care se mențin la o temperatură de (85—125)° C (densitatea băii 1,75 g/cm^3).

La presiunea normală, durata de imersie este de două ore; la presiune redusă durata de imersie se reduce la (20—40) minute.

2. După terminarea imersiei în nitratul de nichel, cadrele cu plăci se transportă într-un cuptor în care are loc descompunerea azotatului de nichel hexahidrat, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, într-un compus intermediar solid care se depune în porii suportului, respectiv, $Ni(OH)NO_3$. Temperatura optimă de uscare este de (220—230)° C, timp de 1 h.

3. Urmează o a doua imersie în soluție de K(OH) cu densitatea 1,20 g/cm^3, și temperatura de (75—90°) C, convertind azotatul bazic de nichel în hidroxid activ de nichel. Pentru o conversie totală se consideră suficientă o perioadă de uscare de 1 h.

4. Spălarea, după această conversie, se face în apă deionizată la temperatura camerei sau mai ridicată. Durata spălării este de (1—4)h, pînă ce indicatorul de fenolftaleină arată că apa este neutră.

5. Ultima treaptă, din acest proces, constă în uscarea plăcilor la temperatura de (75—95)° C, pînă se atinge o greutate constantă [(2—5)h].

Într-un singur ciclu de descompunere termică se obțin capacități, verificate practic, de (0,22—0,24) Ah/cm³. Efectuarea a 2—3 cicluri de descompunere termică mărește capacitatea specifică a plăcilor pozitive, dar și pericolul de bășicare și degradare a acestora.

c) *Electrodepunerea* masei active se face în cuve cu soluție acidă sau neutră de azotat de nichel, în care are loc o polarizare catodică. Hidroxidul activ de nichel precipită și se depune în pori (la un pH crescut), în timp ce în afara plăcii soluția se păstrează la un PH redus, care să nu permită precipitarea hidroxidului de nichel. După electrodepunere plăcile se polarizează catodic în soluție de NaOH, ca să precipite urmele reziduale de azotat de nichel rămas în pori.

Spălarea și uscarea încheie un ciclu. Se poate repeta acest ciclu de electrodepunere pînă se obține cantitatea preconizată de masă activă în electrod.

Pe lîngă faptul că această metodă este relativ simplă se obține și o distribuție foarte uniformă a materialului activ în porii suportului de nichel sinterizat.

• **Impregnarea plăcii negative.** Pentru impregnarea plăcii negative se aplică, industrial, tot trei metode: metoda polarizării, metoda descompunerii termice și metoda formiatului de cadmiu.

a) *Metoda polarizării* este asemănătoare celei de la placa pozitivă și se efectuează tot în patru trepte:

1. Se folosesc pentru impregnare diferite săruri de cadmiu (clorați, sulfați, acetați sau nitrați). Cea mai eficientă metodă de impregnare este cea cu nitrat de cadmiu, pentru că se obțin capacități superioare datorită unei mai bune utilizări a masei active.

Soluția de impregnare conține (450—500) g cadmiu/litru, cu un conținut liber de acid azotic de (3—5) g/litru, avînd o densitate de 1,80 g/cm³. Pentru îmbunătățirea performanțelor s-au adăugat mici cantități de indiu, nichel sau fier, iar pentru temperarea agresivității soluției de nitrat asupra suportului de nichel sinterizat, se adaugă (1—1,5) g/l de alcool polivinilic sau polietilen glicol. Calciul, magneziul sau cromul au efecte negative și se evită pe cît posibil. Presiunea și timpii de impregnare sînt cei de la placa pozitivă.

2. Polarizarea catodică se face la fel cu cea de la placa pozitivă, însă cele mai bune rezultate se obțin cu densități de curent de (5,5—6) A/dm². După 20 minute de electroliză, în porii plăcii plăcii precipită $Cd(OH)_2$ și cadmiu metalic, cu o preponderență a hidroxidului de cadmiu.

3. Urmează o treaptă de spălare care se desfășoară la fel cu cea de la placa pozitivă, recomandîndu-se o deosebită atenție în purificarea apei de spălare întrucît ionii de calciu și cei de magneziu au un efect contaminant asupra masei active negative.

4. Uscarea se face la fel cu cea de la placa pozitivă. În timpul perioadei de uscare, particulele fine de cadmiu se oxidează și trec în $Cd(OH)_2$ așa încît practic, după uscare masa activă este termoformată complet în hidroxid de cadmiu.

Pentru plăcile standard se efectuează trei sau patru cicluri de impregnare, care conduc la un depozit de masă activă (hidroxid de cadmiu) de aproximativ 1,6 g/cm^3, echivalent cu o capacitate de 0,45 Ah/cm^3 de placă.

Dacă sînt necesare capacități mai ridicate se operează 7—8 cicluri de impregnare cu un cîștig total de 2,2 g/cm^3 de placă, respectiv 0,62 Ah/cm^3.

După ciclul final plăcile se supun unei operații de periere pentru înlăturarea depunerilor de pe suprafața plăcii.

b) Metoda descompunerii termice se desfășoară în două trepte:

1. Plăcile, în cadre cu ghidaj, se imersează pentru degresare în acetonă caldă și apoi se usucă. După uscare se introduc într-un container cu topitură de azotat de cadmiu tetrahidrat, menținut la temperatura constantă (62,5°C). Se realizează o depresiune de (20—24) mBar și baia începe să fiarbă, iar plăcile se mențin în aceste condiții 10 minute, după care se deschide containerul și se evacuează.

2. Descompunerea termică se face într-un cuptor plasat într-o cameră închisă. În cuptorul încălzit electric se ridică temperatura la (225—235)°C și se păstrează constantă timp de (80—90) minute, după care se întrerupe încălzirea cuptorului și plăcile se răcesc în curentul de hidrogen din camera închisă în care este plasat cuptorul. În timpul încălzirii azotatul de cadmiu se reduce la cadmiu metalic, însă acesta după răcire, în contact cu aerul atmosferic, oxidează.

După două cicluri de impregnare se obține o capacitate efectivă de 0,4 Ah/cm^3, iar după trei cicluri 0,55 Ah/cm^3, cu o utilizare de aproximativ 60% a masei active.

c) Metoda formiatului de cadmiu se desfășoară în două trepte:

1. Imersarea plăcilor într-o baie fierbinte de formiat de cadmiu [(75—85)°C] care conține 270 g de cadmiu/litru (densitate 1,32 g/cm^3) și cu pH de aproximativ 4 (se evită complet prezența calciului și a magneziului). După (5—6) minute plăcile se scot din soluția de formiat și se usucă (3—4) minute în atmosferă normală.

2. Plăcile se transferă într-un cuptor încălzit electric prin care trece un curent de aer. Timp de (15—25) minute plăcile se mențin la temperatura de (320—350°)C, după care se scot și se răcesc, în vederea unui nou ciclu de impregnare.

La temperatura cuptorului, formiatul de cadmiu, $Cd(HCO_2)_2$, se descompune în cadmiu, oxid, bioxid de carbon și apă. În final, din cauza oxidării particulelor fine de cadmiu, în curentul umed de aer, se oxidează și în final în plăci se găsește un depozit fin de oxid de cadmiu.

Pentru realizarea unei capacități specifice de 0,40 Ah/cm^3 de placă sînt necesare 7—9 cicluri de impregnare.

d) Alte metode de impregnare

Pentru reducerea numărului de cicluri de impregnare s-au propus:

— *Descompunerea termică* să se facă după o impregnare într-o soluție mixtă, formată din formiat și azotat de cadmiu. În acest caz nu mai este necesară atmosfera de hidrogen, gazele de reducere fiind suficiente ca să împiedice oxidarea suportului de nichel sinterizat.

— *Electrodepunerea* substanței active, baia fiind formată din azotat de cadmiu. Procedeul de desfășoară ca la metoda similară pentru electrodul pozitiv.

Formarea electrozilor

Înainte de asamblarea electrozilor în elemente, se recomandă o formare a acestora cu scopul eliminării anumitor impurități și pentru a pregăti electrozii în vederea atingerii capacității nominale, atît în regimuri înalte cît și cele ușoare.

La nivel de placă-mamă (placă modul cu multiplu de plăci elementare) se asamblează electrozii în elemente cu electrolit alcalin, se înseriază elementele și se efectuează 1—3 cicluri de formare, după care se dezmembrează, se spală și se periază în stare umedă, apoi se usucă.

După un repaus de 6 h în electrolit KOH, de concentrație aproximativ 30%, se efectuează cele trei cicluri de formare, astfel:

Ciclul I: Încărcare cu $I = 0{,}134\ C$ timp de 30 h;
Descărcare cu $I = 0{,}2\ C$ pînă la 1 V/element.

Ciclul II: Încărcare cu $I = 0{,}134\ C$ timp de 15 h;
Descărcare cu $I = 0{,}2\ C$ pînă la 1 V/element.

Ciclul III: Încărcare cu $I = 0{,}2\ C$ timp de 7 h;
Descărcare cu $I = 0{,}2\ C$ pînă la 1 V/element.

Apa de spălare trebuie să fie lipsită de ioni de calciu sau magneziu, iar temperaturile de uscare să nu depășească 60°C.

De asemenea, după uscare să se evite depozitarea electrozilor în aer liber, din cauza bioxidului de carbon din aer care reacționează cu electrozii chiar și în stare uscată. În special pentru elementele în construcție etanșă, se recomandă asamblarea și închiderea elementelor imediat după terminarea ciclurilor de formare.

Asamblarea în elemente

După decuparea plăcilor, din placa modul, se sudează la partea superioară urechile, din folie de nichel sau oțel nichelat. Cu ajutorul acestor urechi plăcile pot constitui grupuri și se pot lega solidar de polul elementului de același semn, prin sudură sau înșurubare. Grupurile de semn contrar se întrepătrund în așa fel ca fiecare placă pozitivă să fie prinsă între două plăci negative, avînd de o parte și de alta cîte o membrană separatoare. La n plăci pozitive corespunde un grup de $(n + 1)$ plăci negative, grupate simetric în jurul unui pol, din oțel nichelat.

Ansamblul de grupuri (pozitiv și negativ) se introduce, cît mai strîns, într-un vas element. În ultimul timp majoritatea vaselor sînt din material plastic rezistent la impact și rezistent la agresivitatea soluțiilor electrolit. Pentru aplicații militare se folosesc vase de poliamide (nylon), iar pentru utilizări comune vase de polistiren, (polietilenă sau poliprolpilenă.)

Etanșarea capac-vas se face în general prin termosudură (rareori și acolo unde materialul o impune, prin rășini adezive). Etanșarea capac-poli, se face în mai multe moduri: prin garnituri elastice, prin rășini aderente la pol și la materialul capacului și mai ales prin injectarea capacului direct pe poli, prevăzîndu-se în zona de contact un profil de încastrare.

Dacă montajul se face în vase de metal, realizate din tablă de oțel profilată și nichelată, între grupurile de plăci se interpune o folie subțire (din PE sau PVC) pentru evitarea scurtcircuitelor de contact. Etanșarea poli-capac se face ca la elementele cu plăci tubulare (vezi figura 1.57, b).

Pentru elementele prevăzute cu ventil, el se plasează între poli, în centrul capacului, și are rolul de a permite scăparea gazelor, în caz de suprapresiune internă, și blocarea pătrunderii aerului atmosferic încărcat cu bioxid de carbon. La elementele prismatice etanșe acest ventil lipsește, iar la cele cilindrice sînt prevăzute sisteme de siguranță, care la suprapresiuni mari, previn explozia elementului respectiv (vezi figura 1.71 și 1.72).

Elementele cilindrice au un sansamblu de grupuri diferit de cel al elementelor prismatice. Plăcile electrod, prinse între membranele separatoare se spiralează strîns și se introduc în vase cilindrice, sub formă de pahar. Placa negativă se sudează prin intermediul unor benzi (de nichel sau nichelate) de fundul paharului, constituind polaritatea respectivă, iar placa pozitivă de capac, tot prin intermediul unor benzi, constituind borna-catod. Capacul se închide etanș cu paharul elementului și este izolat electric de acesta.

Formarea elementelor

Pentru eliminarea unor impurități rămase după procesul de formare a electrozilor, pentru a corecta defectele de suprafață provocate de uscare și mai ales cele influențate de bioxidul de carbon din atmosferă, se efectuează 2—4 cicluri de formare după asamblare.

— Se umple elementul cu electrolit de 1,250 g/cm^3, iar după 24 h de repaus, electrolitul se golește și se face umplerea elementului cu alt electrolit de aceeași densitate.

— Se efectuează 2—3 cicluri de formare cu $I = 0{,}2\ C$, timp de 10 h, urmate de o descărcare, cu același curent pînă la 0,8 V/element. După fiecare ciclu electrolitul se golește și se adaugă electrolit nou, de aceeași densitate.

— Urmează un ultim ciclu de formare cu $I = 0{,}2\ C$ timp de 7 h, după care se descarcă, cu același curent pînă la tensiunea de 1,1 V/element. Această capacitate se consideră capacitatea nominală a elementului respectiv.

Pentru elementele mici se recurge la un procedeu mai expeditiv. Elementele legate în paralel, se introduc într-un vas-container cu rezervă mare de electrolit. În această situație elementele se ciclează de trei ori cu valorile de curent și duratele de mai sus. Se consideră că datorită difuziei, după cele trei cicluri de formare, electrolitul din element s-a purificat și s-a reînnoit, din rezerva de electrolit din container.

La elementele etanșe se adaugă o cantitate redusă de electrolit de (1,25—1,30) g/cm^3 (pentru temperaturi foarte joase se preferă 1,40 g/cm^3) în care alături de KOH se adaugă și 2% hidroxid de litiu. Cantitatea depinde de porozitatea plăcilor și de grosimea și porozitatea separatorului și variază între 2,5 și 5,0 g/Ah. Uneori, și în special la elementele cilindrice, după ultimul ciclu de formare se răstoarnă elementul și cantitatea rămasă în plăci și separatoare se consideră suficientă și urmează etanșarea corp-capac.

3.2.3. ACUMULATOARE ALCALINE Ag-Zn

Acest sistem a fost experimentat încă de la 1900, dar nu a putut să se impună în tehnica contemporană decît după 1950 din cauza a doi factori importanți:

a) Costuri de fabricație ridicate, care nu se justifică decît pentru aplicații speciale (aviație, sondaje cosmice, aparatură electronică miniaturizată).

b) Durata de viață relativ redusă, din cauza perforării membranelor separatoare și a degradării anodului.

De aceea, o tehnologie de mare productivitate nu s-a impus decît tîrziu, volumul de producție nejustificîndu-se.

Fabricarea electrozilor de argint

S-au impus trei metode, care în esență nu sînt diferite de metodele utilizate pentru catodul de nichel, de exemplu. Aceste metode sînt:

— Metoda pastării unui suport colector cu o masă care conține în principal Ag_2O sau Ag_2O_2, urmată de procesul de uscare, reducere termică și apoi reoxidare anodică în soluție KOH.

— Metoda presării, pe un suport colector, a pulberilor de oxizi de argint.

— Metoda sinterizării pe un suport colector a pulberii de argint amestecată cu pulberi formatoare de pori, urmată de oxidare electrochimică.

1. **Metoda pastării** necesită o pastă mai puțin vîscoasă formată din oxizi de argint cu 1% carboximetilceluloză (CMC). Aplicată suportului, necesită o uscare moderată [(65—75)°C]. Reducerea termică are loc la temperaturi de aproximativ 400°C, iar pulberea fină se reoxidează într-o baie de KOH (soluție 5%) sub curenți mici, timp de 16 ... 48 h. După spălare în apă curentă, timp de (10—12) h, electrozii se usucă la temperaturi de (65—70)°C.

2. **Metoda presării uscate** se face fie cu o presă cu repetiție, fie prin intermediul unor role. Pe un suport (grilă) înmuiat în apă sau într-un alt liant lichid se aplică oxizii de argint în stare uscată. Dacă presarea se face prin roluire, procesul se poate face continuu, prin depunerea cantității necesare de pulberi cu ajutorul unui dozator-vibrator. Depunerea în procesul continuu se face pe suportul metalic după ce acesta a fost în prealabil umectat cu apă sau cu o soluție de CMC. Grosimea definitivă a grătarului se obține prin treceri succesive a benzii cu oxizi prin valțuri de calibrare sau, în cazul grosimilor mai mari, cu ajutorul unei prese cu repetiție. Pentru o compactizare optimă a materialului activ se consideră necesară o presiune de (150—220) daN/cm^2.

3. **Metoda sinterizării** se poate efectua fără a fi necesară o atmosferă neutră sau reducătoare. Această metodă perfectează electrozi cu rezistență mecanică superioară celor obținuți prin cele două metode anterioare și de aceea cele mai multe din tehnologiile moderne aplică această metodă.

Această metodă se poate aplica și electrozilor individuali și celor realizați în benzi. Cei mai mulți electrozi sinterizați se obțin în proces continuu

[temperaturile de sinterizare se cuprind în plaja de (550—800)°C]. În acest fel se pot realiza folii de lățime mare, din care se decupează plăcile. În vederea asamblării în grupuri, de aceste plăci se sudează prin puncte benzile de legătură (urechi).

Fabricarea electrozilor de zinc

Și în acest caz, ca și pentru electrodul pozitiv, în fabricațiile curente se întîlnesc trei metode: metoda pastării, a presării uscate și a electroformării.

În fabricațiile moderne s-au impus însă și alte metode.

1. **Metoda pastării** utilizează o pastă formată din: 70% oxid de zinc cu 30% soluție de CMC [în care CMC se găsește în proporție de (0,05—0,10)%]. După aplicarea pastei pe suport urmează o uscare timp de (2—6)h (în funcție de grosimea plăcilor) la o temperatură de aproximativ 60°C. Se adaugă în soluția de 30% adeseori și hidroxid de potasiu, care provoacă o întărire a plăcilor în procesul de uscare și frînează oxidarea electrozilor încărcați în prezența aerului.

Plăcile se pot forma fie în prezența electrozilor pozitivi, fie asociate cu electrozi falși de nichel. Electrolitul de formare este o soluție apoasă de KOH în concentrație de 5%. După formare urmează o spălare în apă rece [nu mai rece de (8—10)°C] curentă, timp de (120—150) minute. Îndepărtarea hidroxidului de potasiu se impune, fiindcă în contact cu aerul atmosferic se formează carbonatul de potasiu cu influență negativă asupra capacității electrozilor.

2. **Metoda presării uscate** constă în presarea unui amestec pulverulent pe un suport (bandă) de zinc, de argint sau de cupru. Amestecul de pulberizare, aproximativ, următoarea compoziție:

Oxizi de zinc ..... (90—97)%
Oxid de mercur ..... (1—8)%
Alcool polivinilic (PVA) 2%

Presiunea care se aplică este în raport cu porozitatea dorită pentru placă. Pentru electrozi de regimuri rapide și în special pentru cele ultrarapide, se impun porozități de ordinul a (80—90)% care implică presiuni mai reduse [(110—150) daN/cm²]; pentru electrozi de regimuri ușoare porozitatea plăcii poate fi de (30—40)%, respectiv se pot folosi presiuni mai înalte, rezultînd electrozi de mică putere dar de energie specifică ridicată.

Formarea electrozilor se face în cuve cu KOH 5%, în asociere cu electrozii falși de nichel.

O variantă economică a acestei metode constă în prepararea unui amestec de ZnO cu (0,5—5)% pulbere de hidroxid de potasiu. În timpul stocării de 24 h a acestui amestec, hidroxidul de potasiu fiind hidroscopic adsoarbe apă din atmosferă în aceeași proporție. Amestecul se presează apoi pe banda suport (folie perforată sau țesătură).

3. **Metoda electroformării** constă în depunerea unui strat de zinc pe un colector de cupru, dintr-o baie de zincați. Urmează operațiile de spălare și uscare ca la electrozii pastați. Amalgamarea acestor electrozi conduce la un spor de capacitate. Se obține, la temperaturi joase, un coeficient maxim de utilizare a masei active pentru un conținut de mercur de 2%.

4. **Alte metode** pentru fabricarea anozilor de zinc sînt:

— Sinterizarea oxizilor de zinc, după ce pulberile au fost presate uşor într-o matriță. Temperatura de sinterizare 750°C, timp de (30—90) minute.

— Sinterizarea electrozilor într-o mixtură de material plastic insolubil în electrolit dar solubil într-un anumit solvent. După sinterizare, extrăgîndu-se materialul plastic, placa are o structură deosebit de poroasă, iar materialul plastic rezidual dă consistență plăcilor pe parcursul ciclurilor funcționale. Cel mai indicat material plastic este oxidul de polietilenă care este solubil în apă, dar insolubil în soluție de KOH. Pentru prevenirea unei dizolvări prea accelerate a materialului plastic folosit (şi respectiv slăbirea rezistenței plăcii pe parcursul duratei de viață) s-a propus utilizarea a două materiale plastice pulverulente, al doilea nefiind solubil nici în solventul primului material plastic.

Asamblarea în elemente

Elementele Ag-Zn, în construcție cu ventil, se asamblează în acelaşi fel cu elementele similare Ni-Cd, de format prismatic. Acolo unde plăcile n-au un suport de fire de argint (reofori) banda de legătură (urechea) dintre placă şi polul terminal se sudează de marginea superioară a plăcii.

Vasul celulei, este, în general, din material plastic înjectat (polistiren modificat, nylon, polipropilenă ş.a.). Uneori, vasul din material plastic, pentru aplicații speciale, se face din plastic armat cu fibre de sticlă şi în acest caz etanşarea vas-capac se face cu rășini epoxidice.

La elementele prevăzute cu ventil trebuie să se împiedice pătrunderea aerului atmosferic cu CO_2, care influențează negativ parametrul electrodului de zinc.

O problemă, mai acută decît la celelalte sisteme, o reprezintă separarea electrozilor. La acest cuplu, datorită energiei specifice şi puterii specifice ridicate, un scurtcircuit generează o încălzire atît de puternică încît duce la degradarea echipamentului pe care-l alimentează şi în care, adeseori este strîns integrat. Problema separatorului, pusă în adevărata sa lumină, de H. André, este de importanță vitală pentru cuplul respectiv de electrozi. Membranele multistrat cu caracter argintostatic şi de stopare a formării dendritelor de zinc, pot influența şi performanțele funcționale şi durata de viață. În figura 3.10 sînt reprezentate schematic straturile separatoare.

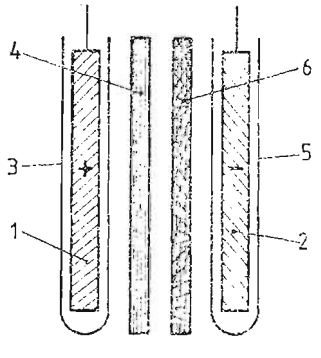


Fig. 3.10. Reprezentare schematică a separării electrozilor în acumulatorul Ag-Zn:

1 — catodul (Ag); *2* — anodul (Zn); *3* — membrană rezistentă la oxidare; *4* — membrană multiplă, argentostatică; *5* — membrană anvelopă pentru anod; *6* — membrană rezistentă la pătrunderea dendritelor.

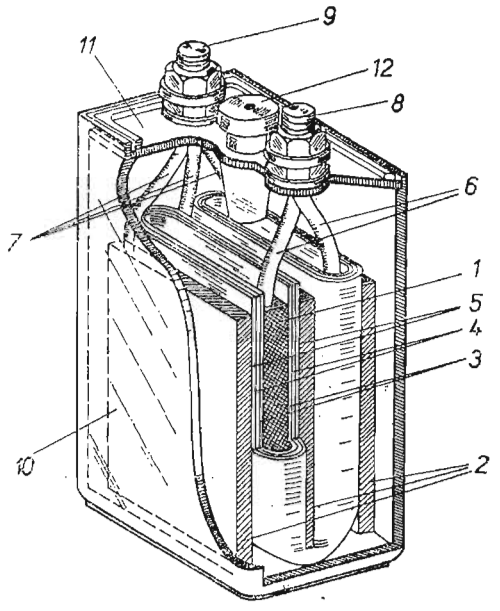


Fig. 3.11. Element Ag-Zn de fabricație YARDNEY: *1* — placă pozitivă; *2* — placă negativă; *3*, *4* și *5* — separator stratificat (strat intern, median, exterior); *6* — conexiuni la borna pozitivă; *7* — conexiuni la borna negativă; *8* și *9* — borne + și —; *10* și *11* — vas și capac din material plastic transparent; *12* — dop-ventil.

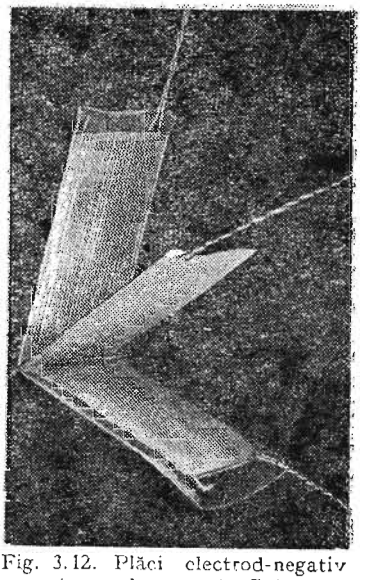


Fig. 3.12. Plăci electrod-negativ (acumulatoare Ag-Zn).

Membrana anvelopă a catodului este o folie de nețesut, rezistentă la oxidare, care împiedică degradarea prin oxidare a straturilor argintostatice (4).

Electrodul de zinc este învelit, adeseori, de la fabricație, cu o membrană fină de nețesut, care îl protejează împotriva degradării, în operațiile tehnologice, iar funcțional absoarbe electrolitul, se gonflează și facilitează transferul ionic. Membrana *6* are o structură poroasă, fină și blochează trecerea arborescentă a acelor de zinc.

S-au depus și se depun eforturi, cu rezultate remarcabile, pentru realizarea unui singur tip de membrană unistrat sau multistrat (v. cap. 2).

În figura 3.11 este reprezentat un element de fabricație Yardney cu separator multistrat. Separatorul interior (spre catod) este un strat de nețesut din nylon, rezistent la oxidare anodică, iar cel exterior, spre zinc, un nețesut din fibre de celuloză, iar cel median, schimbător de ioni, împiedică difuzia argintului spre zinc și a zincului spre electrodul de argint.

Separatorul anvelopă îmbracă, în alte fabricații, electrodul de zinc (v. figura 3.12).

Asamblarea elementelor în baterii

Ținînd cont de aplicațiile speciale ale acestor baterii, necesită containere de construcție aparte (cu capac etanș): rezistente la tendința de expansiune a elementelor datorită gonflării plăcilor în cursul ciclurilor funcționale, rezis-

tente la șocuri, vibrații și accelerații foarte mari. Terminalele bateriei se leagă de prize speciale, încorporate în pereții containerului, iar ventilele de suprapresiune ale elementului conduc la un ventil colector încorporat de asemenea în container.

Formarea elementelor

Elementele Ag-Zn se livrează în următoarele variante:
— fără electrolit, în stare uscat-încărcată;
— fără electrolit, în stare uscată, neîncărcată;
— cu electrolit, în stare încărcată.

a) **Elementele uscat-încărcate** au electrozii formați înainte de asamblarea lor și se împiedică oxidarea anodului. Ele pot fi puse în funcțiune prin încărcare cu electrolit. Se preferă alimentarea simultană cu electrolit a elementelor dintr-o baterie, cu dispozitive care să împiedice pătrunderea aerului atmosferic. Această variantă de element are avantajul că se poate păstra la temperatură relativ ridicată (32°C) timp de 4 ani fără să se înregistreze vreo pierdere de capacitate. La temperaturi mai mari [(40—50)°C] se înregistrează pierderi medii de 20%/an.

b) **Elementele uscate și neîncărcate** se alimentează la utilizator cu electrolit și se formează după indicațiile producătorului. O mai bună formare a electrozilor, și în special a catodului, se realizează cu regimuri ușoare de ordinul C/50 sau chiar C/75, iar durata de formare se extinde pe mai multe zile. Înainte de punerea în funcțiune ele pot fi depozitate, în stare uscată, pînă la temperaturi de — 60°C fără prejudicii, dacă materialul din care este confecționat vasul rezistă la astfel de temperaturi.

c) **Elementele încărcate cu electrolit,** în stare formată, se livrează pentru utilizarea imediată. Ele nu se mai formează la utilizator. Dacă însă se depozitează, se evită temperaturi mai joase de —45°C, iar la punerea în funcțiune se impune compensarea autodescărcării (2—3 ore cu curenți de ordinul 0,1 — —0,15 C).

Concentrația electrolitului influențează capacitatea disponibilă a elementelor Ag-Zn.

3.2.4. ALTE ELEMENTE ALCALINE

Cu electrozii de bază: Ni, Fe, Cd, Ag, Zn, realizați după una din tehnologiile amintite se pot obține și alte cupluri combinînd catozii de Ni și Ag cu anozii de Cd, Zn sau Fe.

Dintre aceste combinații, cu rezultate practice s-au impus cuplurile Ag-Cd și Ni-Zn.

3.2.4.1. Elemente Ag-Cd

• **Catodul de argint** se realizează după una din metodele specificate (§3.2.3.1). Se preferă electrozii sinterizați sau impregnarea unui suport poros de placă de nichel sinterizată, cu compuși de argint și depunerea argintului în porii suportului prin descompunerea termică sau electroliză.

• **Anodul de cadmiu** se fabrică la fel cu cel de la acumulatorul Ni-Cd sinterizat. Se preferă pentru materialul activ uscat următorul amestec:

Pulbere de cadmiu: 85%
Oxid de cadmiu (pulberi): 10%
Oxid de argint: 5%

Amestecul uscat, bine omogenizat, se umectează cu o soluție de alcool polivinilic 2%, în proporție:

Amestec uscat: 70%
Soluție de APV: 30%

În 2 h după amestecare pasta poate fi aplicată pe suport, care poate fi o folie expandată. Conținutul de cadmiu reprezintă (70—75)% din greutatea plăcii negative. Grosimea plăcilor negative poate fi mai mică, egală sau superioară celei a plăcilor pozitive, ea reprezintînd o gamă cuprinsă între 0,55 și 1,80 din grosimea celei pozitive. Pentru elementele etanșe se folosesc plăci electrod negative de capacitate superioară celor pozitive.

• **Asamblarea în elemente** se face ca la cuplul Ni-Cd cu plăci sinterizate. Separatorul multistrat are spre catod un strat de nețesut rezistent la acțiunea oxidantă a acestuia, apoi unul sau două straturi de celofan cu acțiune argintostatică, iar spre anod o folie de nețesut din celuloză cu proprietăți absorbante.

Grupurile de n plăci pozitive și $(n + 1)$ plăci negative se introduc, fără joc, în vasul-celulă, de care se etanșează capacul cu ajutorul adezivilor sau termic, în funcție de natura materialului plastic.

Dacă elementele sînt de tipul uscat-neîncărcate se adaugă electrolit [soluție de KOH: (30—40)%] pînă la nivelul superior al plăcilor și se încarcă sub curenți mici sau la tensiune constantă (1,6 V/element). Elementele care în mod obișnuit suportă supraîncărcări, se încarcă numai cu atîta electrolit cît absorb plăcile și membranele separatoare și în acest caz se folosește un electrolit de concentrație ceva mai ridicată (42%).

3.2.4.2. Elemente Ni-Zn

În fabricațiile recente se utilizează electrozi de nichel sinterizat, asociați cu electrozi de zinc de tip spongios în care se depune oxid de zinc cu 2% oxid mercuric. Raportul capacitiv al electrozilor, catod-anod, este 1: 2, separatorul este o membrană de nețesut din nylon cu dublu strat de celofan, care îmbracă electrodul de argint. Anodul este separat printr-o membrană care blochează difuzia și creșterea aciculară a zincului. Electrolitul este o soluție de KOH, 38% (saturată cu oxid de zinc), în cantitate redusă (cît se absoarbe în electrozi și în membranele separatoare).

3.2.5. TEHNOLOGII SPECIFICE PENTRU CONSTRUCȚII ETANȘE

3.2.5.1. Acumulatoare Ni-Cd

Pentru realizarea acumulatoarelor alcaline etanșe, în afară de variante constructive, s-au abordat soluții care țin de tehnologia electrozilor. În principiu, la supraîncărcări se degajă oxigen la catod și hidrogen la anod, și invers

la descărcări profunde în cazul inversărilor de polarizare. Aceste gaze măresc presiunea internă în raport direct cu durata supraîncărcării (ori supradescărcării) și cu intensitatea curentului, respectiv cu regimul de încărcare sau descărcare. S-au preconizat mai multe soluții:

a) Întreruperea comandată a încărcării, respectiv a descărcării, la atingerea tensiunii de prag prestabilită;

b) Folosirea masei antipolare care poate prelua inversarea de polaritate un timp limitat;

c) Supradimensionarea electrodului negativ cu preîncărcarea lui în proporție de (10—50)%.

Supradimensionarea electrodului negativ este o măsură tehnologică pe care o prezentăm, fiind eficientă atît la supraîncărcări cît și la descărcări profunde. Electrodul negativ preîncărcat [(10—50)%] este apoi încărcat în element pînă ce electrodul pozitiv atinge capacitatea de 100%. În acest fel electrodul negativ va avea o încărcare de (110—150)%. Excesul de capacitate a anodului nu a fost acoperit total, mai rămîne o parte neîncărcată [în proporție de (10—20)%]. Schematic acest lucru a fost ilustrat în figura 3.13.

După încărcarea electrodului pozitiv, în prezența electrodului negativ, preîncărcat, nivelul de încărcare al acestuia va fi $a + b$ și rămîne fracțiunea c neîncărcată.

Oxigenul rezultat la supraîncărcarea catodului migrează la anodul, parțial descărcat, și îi păstrează în continuare starea de încărcare incompletă, conform reacției:

$$2Cd + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cd(OH)_2 \qquad (3.1)$$

La descărcări profunde, electrodul pozitiv își epuizează capacitatea înainte ca electrodul negativ să fi ajuns la limită (datorită fracțiunii a). Hidrogenul degajat la catodul complet descărcat, migrează spre anodul parțial încărcat,

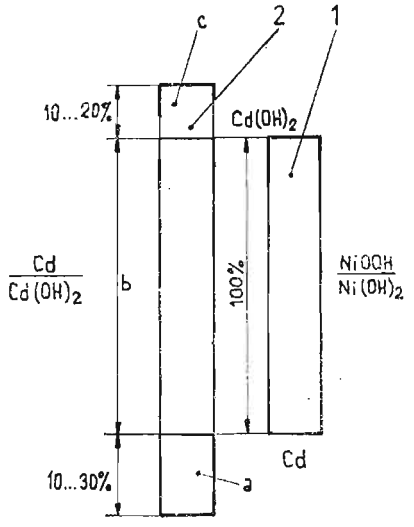


Fig. 3.13. Supradimensionarea anodică pentru elementele etanșe:
1 — electrodul pozitiv limitator de capacitate; *2* — electrodul negativ;
a — capacitate rezultată din preîncărcare; *b* — capacitate după încărcare (echivalentă cu 100%); *c* — capacitate disponibilă.

unde în prezența unor elemente de cataliză (nichelul din suportul poros de nichel sinterizat) are loc reacția:

$$H_2 + Cd(OH)_2 \rightarrow Cd + 2H_2O \qquad (3.2)$$

În acest fel se păstrează starea parțial încărcată a anodului și se consumă excesul de hidrogen. Dacă însă curenții de descărcare sînt mari, hidrogenul rezultat la electrodul pozitiv nu mai poate fi consumat de electrodul negativ și presiunea interioară crește peste limitele admise. Ca să se prevină degradarea celulelor se asigură, tehnologic, porțiuni din placa negativă neacoperite cu sărurile de cadmiu, în așa fel ca nichelul să poată interveni catalitic pentru recombinarea hidrogenului. Aceasta se realizează prin acoperirea parțială a suportului de nichel sinterizat cu acetat de etil, înainte de impregnarea acestuia în sărurile de cadmiu și prin dizolvarea acetatului de etil cu acetonă, după impregnare și uscare.

O altă rezolvare constă în utilizarea unui reper suplimentar (receptor de hidrogen), plasat la partea superioară (atașat de capac) care reacționează, pe măsură ce crește presiunea interioară, cu hidrogenul rezultat la descărcări profunde sub regim de curenți mari [hidrogenul suplimentar care depășește viteza de reacție (3.2)] Dacă se folosește în acest scop $LaNi_2$, are loc următoarea reacție:

$$LaNi_5 + 3H_2 \rightarrow LaNi_5H_6 \qquad (3.3)$$

Pentru un element Ni-Cd de 20 Ah, care are o preîncărcare a electrozilor negativi de 8 Ah, supus unei supradescărcări de 8 Ah, ca să se consume tot hidrogenul rezultat la electrozii pozitivi, sînt necesare 20 g de $LaNi_2$, ceea ce reprezintă circa (2—3)% din greutatea elementului respectiv. Receptorul de hidrogen se introduce într-o capsulă din material poros (materialul membranelor separatoare) și se atașază la partea superioară, de capac. Se poate folosi în același scop și cu același gramaj $CaNi_5$.

Preîncărcarea electrozilor negativi, la nivelul dorit, se poate face cu catodul fals, înainte de asamblarea în elemente. Ca să nu se oxideze anodul în contactul cu aerul și umiditatea atmosferică, se impun măsuri speciale de protecție. Brevetul francez 2410883 (5.12.1977) preconizează o soluție mai comodă:

Înainte de prima încărcare (respectiv înainte de etanșarea elementului) se adaugă o cantitate determinată de metanol, care se oxidează în mediu alcalin ireversibil și fără degajare de gaze, la nivelul potențialului anodic:

$$3Cd(OH)_2 + CH_3OH + 2OH^- \rightarrow 3Cd + 6H_2O + CO_3^{2-} \qquad (3.4)$$

Cantitatea de metanol fiind de 1 g pentru o preîncărcare de 5 Ah, cantitatea de K_2CO_3 rezultată este mult sub limita admisă (100 g/l electrolit) și nu influențează negativ parametri funcționali.

Se recomandă ca separatorul, pentru o mai bună difuzie a oxigenului, respectiv hidrogenului, să fie o membrană microporoasă, rezistentă la oxidare anodică, și de grosime redusă [(60—70)% din grosimea membranelor utilizate curent].

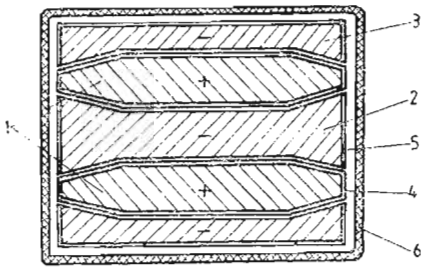


Fig. 3.14. Secțiune orizontală printr-un element cu plăci profilate:
1 — catodul; *2* — anodul, placă centrală; *3* — anozi, plăci marginale; *4* — separator catodic (împîslitură de nylon); *5* — separator, folie de celuloză; *6* — container (poliamide).

3.2.5.2. Acumulatoare cu electrozi de zinc

Electrodul de zinc, pe parcursul ciclurilor funcționale, are tendința să-și reducă suprafața, și în aceeași proporție capacitatea. În timpul descărcării și în stare descărcată zincul se dizolvă în electrolit. La reîncărcare, zincul din electrolit se reîntoarce în placă, modificîndu-i forma, el nedepunîndu-se în vechea poziție. S-a constatat că zincul activ migrează de la periferia plăcii spre zonele centrale, și prin aceasta rezultă o pierdere de capacitate ireversibilă și tot mai pronunțată, care limitează durata de viață. Pentru combaterea efectului negativ al acestei schimbări de formă s-a propus utilizarea unor plăci electrod profilate:

— anodul de zinc mai gros la periferia și mai subțire în zona centrală;

— catodul (nichel sau argint) în mod complimentar, mai subțire la periferie și mai gros în zona centrală. Figura 3.14 reprezintă o secțiune orizontală printr-un element cu trei plăci anod și două plăci catod.

În procesul de fabricație placă cu placă, profilul se realizează prin presarea masei active pe suportul de folie perforată sau țesătură, în acest caz toate cele patru margini pot avea aceeași grosime (în exces sau în minus față de zona centrală). Dacă electrozii se realizează în benzi continue, numai marginile laterale se profilează, prin calandrare.

Separatorul are un rol deosebit de important: la electrodul de zinc trebuind să împiedice formarea dendritelor, iar la catod, respectiv la cel de argint să blocheze difuziunea metalului coloidal.

Supradimensionarea și preîncărcarea anodului, în vederea eliminării degajărilor de gaze la supraîncărcare și la descărcări profunde, se aplică cu succes și în acest caz.

Numărul de cicluri utile, prin această schimbare de profil a plăcilor electrod, se poate majora cu peste 100%.

4
COMPARAȚIE ÎNTRE DIFERITELE ACUMULATOARE ELECTRICE

Înainte de a trece la comparații privind parametri specifici ai acumulatoarelor electrice, se consideră necesar să se prezinte proporția în care aceste acumulatoare participă în fabricația mondială. Valorile sînt informative și reflectă date statistice estimative:

— Acumulatoare acide cu plumb 88%
— Acumulatoare alcaline 12%

Din care:

— Acumulatoare Ni-Cd 8%
— Acumulatoare Ni-Fe 1,5%
— Acumulatoare Ag-Zn 2%
— Acumulatoare Ag-Cd și Ni-Zn 0,5%

Acumulatorul acid cu electrozi de plumb, prin modificările tehnologice și îmbunătățirea de concepție a reușit să se apropie, prin tipurile „fără întreținere" și construcțiile etanșe de acumulatorul Ni-Cd, ale cărui costuri de fabricație sînt însă de 3—10 ori mai ridicate; prin creșterea duratei de viață, la tipurile cu plăci tubulare destinate bateriilor staționare de mare capacitate și în special la cele cu electrozi pe suport Pb-Ca, s-a apropiat de acumulatorul Ni-Fe, ale cărui costuri de fabricație sînt de același nivel, însă utilizează materiale deficitare (în special pentru catozi). Așa se explică preponderența acumulatoarelor acide cu plumb, care ar fi și mai pronunțată, dacă în loc de criteriul valoric s-ar fi luat ca bază de comparație energia exprimată în kWh, avînd în vedere că acumulatorul acid cu plumb realizează capacități, respectiv energii incomparabil mai mari.

Energia specifică

Este un criteriu de comparație important, în special, pentru aplicațiile în care masa sau volumul acumulatorului are importanță (aviație, utilizări spațiale, electronică etc.). Și în utilizările curente, pentru electromo-

bil de exemplu, este important ca la o greutate dată a bateriei să se realizeze, prin energia specifică superioară, un parcurs mediu, între două încărcări, cît mai ridicat.

Energia specifică, raportată la masa acumulatorului se exprimă în Wh /kg și a fost precizată în cuprinsul subcap. 1.3 și 1.4, pentru fiecare sistem în parte. În tabelul 4.1 s-au înscris valorile, pentru elemente și baterii de tradiție (convenționale), atît pentru construcțiile clasice, cît și pentru realizările noi, de avangardă.

Tabelul 4.1

Energia specifică, teoretică și practică realizată, a diferitelor cupluri electrochimice

Cuplul electrochimic	E_0 [V]	Valoare teoretică [Wh/kg]	Valori în realizări curente			
			La elemente		La baterii	
			[Wh/kg]	[Wh/dm^3]	[Wh/kg]	[Wh/dm^3]
Plumb-acid pastat	2,10	167	25—45	40—75	12—40	35—60
tubular			20—35	42—90	18—30	36—75
Planté			12—20	25—40	10—17	19—34
Ni-Cd	1,29	194	18—37	25—110	12—30	20—70
Ni-Fe	1,37	266	28—37	62—90	24—30	35—60
Ag-Zn	1,86	479	65—132	110—280	40—105	65—220
	1,60	274				
Ag-Cd	1,38	267	40—75	60—180	30—65	40—150
	1,15	170				
Ni-Zn	1,74	311	35—70	70—140	30—55	60—120

Rezultă din tabel că diferența între energia specifică teoretică și cea obținută în realizările practice este mare. Prin utilizarea materialelor plastice de mare rezistență la impact, pentru vasele-element, prin reducerea ponderii reperelor auxiliare și prin utilizarea unui suport placă mai ușor, valoarea energiei specifice crește fără să poată depăși însă limitele de (40—45)% din energia specifică teoretică pentru sistem.

Caracteristici funcționale

Dintre toate cuplurile convenționale de acumulatoare electrice, tensiunea de lucru a sistemului $PbO_2(H_2SO_4)$ Pb este cea mai ridicată și variază între 2,1 și 1,7 V/element la regimuri ușoare. Valoarea tensiunii scade însă repede (atingînd pragul limită), cînd regimul de solicitări crește.

La sistemele alcaline constanta tensiunii, în raport de solicitare, este mai mare și de aceea și capacitatea disponibilă a acestor acumulatoare în regimuri rapide este mai bună. Cea mai ridicată tensiune, la cuplurile alcaline, o are sistemul Ni-Zn, însă cea mai mică variație, în raport de mărimea curen-

ților de descărcare, o are perechea de electrozi Ni-Cd, de tipul sinterizat. În tabelul 4.2 s-au înscris capacitățile disponibile, în raport de regimul de descărcare, pentru acumulatoarele acide și alcaline, la temperatura de (20—25)° C.

Tabelul 4.2

Capacitatea disponibilă în funcție de solicitări

Tipul de acumulator	Capacitatea [%] pentru regimul de descărcare				
	$I = 0{,}2\ C$	$I = 1\ C$	$I = 3\ C$	$I = 5\ C$	$I = 10\ C$
Pb-acid					
Pastat	100	55	30	—	—
Tubular		40	10	—	—
Ni-Cd					
— sinterizat	100	98	95	90	75
— casetat		90	75	60	35
Ni-Fe	100	85	40	—	—
Ag-Zn	100	96	85	75	40
Ag-Cd	100	90	60	30	—
Ni-Zn	100	95	80	65	30

Pentru regimuri severe (curenți de ordinul $3\ C - 5\ C$ A) numai cuplurile Ni-Cd, Ag-Zn și Ni-Zn pot fi utilizate cu eficiență acceptabilă.

Aceste cupluri asigură și puterea de vîrf maximă, datorită rezistenței interne mai reduse decît a celorlalte cupluri.

La temperaturi joase, chiar în regimuri ușoare ($I = 0{,}2\ C$) capacitatea disponibilă scade diferit de la un sistem la altul (vezi tabelul 4.3).

Tabelul 4.3

Variația capacității cu temperatura pentru diferite cupluri electrochimice

Cuplul electrochimic	Capacitatea la 25°C, în regim de descărcare $I = 0{,}2\ C$ [%]			
	25°C	0°C	−25°C	−40°C
Pb-acid	100	75—80	45—55	25—40
Ni-Cd				
— sinterizat	100	95	85	70
— casetat	100	95	80	65
Ni-Fe	100	75	10	—
Ag-Zn	100	90	50	20
Ag-Cd	100	95	80	45
Ni-Zn	100	90	65	50

NOTA: La acumulatoarele acide valorile mai ridicate ale capacității se obțin cu acumulatoare de construcție specială, pentru temperaturi joase („grand froid").

Rezistența internă

Este un parametru care determină căderea de tensiune internă și limitează descărcarea, în special pentru regimurile rapide. Rezistența internă depinde, cum s-a arătat în subcapitolele 1.3 și 1.4, de natura sistemului electrochimic, iar în cadrul sistemului de specificul constructiv. Elementele cu electrozi groși și cu distanțe mari între electrozi au rezistențe interne mai ridicate decît elementele cu plăci subțiri și mai numeroase, pentru o capacitate dată. Natura membranei separatoare și grosimea ei influențează în mare măsură această rezistență.

La construcțiile curente, domeniul de valori pentru rezistența internă este dat în tabelul 4.4. Rezistența internă se reduce pe măsură ce crește capacitatea, respectiv numărul plăcilor electrod pe element, care se comportă în această privință ca niște rezistoare legate în paralel. Pentru a găsi valoarea rezistenței unui element de capacitate dată, valorile din tabel se împart cu mărimea, în Ah, a capacității respectve. Pentru o construcție și tehnologie dată (respectiv același tip de placă, separator și cantitate de electrolit per Ah) produsul C[Ah] R[Ω] este constant (k_r) .

Tabelul 4.4

Rezistența internă la + 25° C

Cuplul electrochimic	Rezistența internă RC ($k_r = \Omega \times$ Ah)	Observații
Pb-acid cu plăci pastate	0,08—0,19	Valorile mici sînt pentru suport Pb-Ca, cu plăci subțiri
Pb-acid cu plăci tubulare	0,19—0,40	—
Pb- acid de mare suprafață	0,20—0,30	Valorile mici sînt pentru plăci negative pastate
Ni-Cd cu plăci sinterizate	0,025—0,05	
Ni-Cd cu plăci casetate	0,05—0,20	
Ni-Fe	0,40—0,50	
Ag-Zn	0,03—0,05	
Ag-Cd	0,10—0,40	
Ni-Zn	0,03—0,05	

Cuplurile Ni-Cd (cu plăci sinterizate, în special), Ag-Zn și Ni-Zn au rezistența internă cea mai mică și de aceea sînt cele mai indicate pentru baterii de putere.

Randamentul și factorul de încărcare

Randamentul energetic exprimă cît la sută din energia, consumată la încărcare, poate fi utilizată la descărcare, respectiv cît la sută din cantitatea de electricitate poate fi restituită util. Factorul de încărcare, pentru un acumulator de capacitate dată, indică surplusul de capacitate consumat la încărcare. Unui acumulator de 100 Ah, cu factorul de încărcare 1,2, pentru nivelul de încărcare deplină trebuie să i se asigure la încărcare un surplus de 20%, respectiv 120 Ah.

În tabelul 4.5 s-au înscris valorile randamentului și factorul de încărcare capacitiv.

Tabelul 4.5

Randamentul și factorul de încărcare capacitiv

Tipul de acumulator	Randamentul [%]		Factorul de încărcare
	energetic	capacitiv	
Pb-acid, pastat	72—76	85—90	1,12—1,20
Pb-acid, tubular	70	85	1,20
Pb-acid, de mare suprafață (Plantè)	74	90	1,12
Ni-Cd, sinterizat	60—75	70—85	1,20—1,40
Ni-Cd, casetat	60—65	72—77	1,30—1,40
Ni-Fe	60	80	1,25
Ag-Zn	70—75	90—95	1,06—1,12
Ag-Cd	68—72	90—95	1,06—1,12
Ni-Zn	72	86	1,15

Autodescărcarea

Valorile de pierdere de capacitate în timp, prin autodescărcare, arată în ce măsură anumite cupluri electrochimice și variante constructive ale acestora sînt potrivite pentru stocarea energiei electrice. Dacă acumulatoarele au o autodescărcare exagerată ele nu sînt indicate pentru stocajul energiei electrice de surplus și utilizarea acesteia, după o perioadă de timp. Surplusul de energie fotovoltaică din timpul verii nu poate fi stocat decît în acumulatoare cu autodescărcări reduse în răstimp de (3—6) luni.

În tabelul 4.6 s-au înscris pierderile de capacitate, prin autodescărcare, după 3, respectiv 6 luni de depozitare la temperatura de 20° C.

Dintre elementele alcaline, Ni-Fe are autodescărcarea cea mai pronunțată și de același nivel cu a acumulatoarelor Pb-acide, cu suport Pb-Sb normal.

Durata de viață

Durata de viață exprimată în cicluri funcționale are o valoare practică numai pentru tipurile exploatate în regimuri de încărcare-descărcare completă, cum sînt cele de tracțiune, care echipează electrocarele, electrostivuitoarele, trenurile electrice miniere.

Tabelul 4.6

Valorile de autodescărcare după 3 și 6 luni de depozitare la + 20° C

Tipul de acumulaort	Pierderile de capacitate [%]		Observații
	după 3 luni	după 6 luni	
Pb-acid pastat pe suport			
Pb-Sb normal	60	100	
Pb-acid pe suport			
Pb-Sb redus	15	25	La temperatura de 10°C, după 12 luni 30 %
Pb-acid pe suport			În aceleași condiții
Pb-Ca	12	18	după 12 luni 24%
Ni-Cd, sinterizat	18	30	
Ni-Cd, casetat	15	25	
Ni-Fe	70	100	
Ag-Zn	10	15	
Ag-Cd	6	10	
Ni-Zn	17	30	

Acumulatoarele, sub încărcare permanentă, care se conectează în paralel cu sursa de încărcare și sînt solicitate intermitent, nu efectuează decît rareori, la solicitări intense, o descărcare completă, după care urmează încărcarea rapidă, sau lentă, după caz. Durata de viață a acestor acumulatoare se exprimă în ani de activitate.

Pentru majoritatea cuplurilor electrochimice, durata de viață depinde nu numai de natura și tehnologia electrozilor ci și de calitatea membranelor separatoare.

Prin îmbunătățirea acestor membrane, simplu sau multistrat, în sensul creșterii rezistenței chimice, mecanice și de blocare a transferului de ioni metalici, s-au realizat elemente cu sporuri substanțiale în durata de viață. În prezent, datorită faptului că nu s-au stabilit medii statistice pentru durata de viață, în special la tipurile îmbunătățite sau la cele noi, valorile înscrise în tabelul 4.7 sînt estimative și de natură să ofere o imagine comparativă între diferitele sisteme.

Tabelul 4.7

Durata de viață a diferitelor cupluri electrochimice, în condiții normale de temperatură

Cuplul electrochimic	Durata de viață	
	cicluri de descărcare profundă	ani de activitate
Pb-acid cu plăci pastate	300 — 750	3 — 7
Pb acid cu plăci tubulare	1200 — 1800	5 — 15
Pb-acid de mare suprafață sau pe suport Pb-Ca	1000 — 1500	12 — 25
Ni-Cd, sinterizat	300 — 2500	3 — 12
Ni-Cd, casetat	500 — 3000	8 — 25
Ni-Fe	2000 — 4000	10 — 30
Ag-Zn	50 — 300	0,5 — 3
Ag-Cd	300 — 700	3 — 5
Ni-Zn	300 — 500	2 — 4

De altfel durata de viață depinde în mare măsură de exploatarea și de întreținerea acumulatorului. Supraîncărcările și descărcările profunde și prelungite, cu inversări de polaritate, afectează mult durata de viață. Valorile înscrise în tabel presupun o exploatare care respectă instrucțiunile producătorului.

Rezistența la solicitări mecanice

Este o calitate deosebit de importantă, în special pentru condiții grele de exploatare, în care acumulatorul trebuie să facă față la șocuri, vibrații sau accelerații mari, care solicită și electrozii și materialul din care este făcut vasul-container. Dacă solicitările mecanice se suprapun cu temperaturile negative de exploatare (situații care se întîlnesc frecvent la echipamentele spațiale) situația devine și mai critică.

Din acest punct de vedere acumulatoarele alcaline (în special Ni-Fe, Ni-Cd cu electrozi casetați și sinterizați, Ni-Zn și Ag-Cd) sînt superioare acumulatoarelor acide cu plumb. La solicitări extreme, acumulatoarele alcaline în vase de oțel se comportă mai bine decît cele în vase de material plastic. În situații limită, cînd greutatea este un parametru determinant, elementele alcaline în vase de material plastic rezistent la impact, se asamblează strîns într-un container de metal, profilat, cu masă redusă.

Acumulatoarele acide cu plumb, chiar în montaj strîns și în vase de material plastic cu calități mecanice superioare, au o poziție de inferioritate față de cele alcaline, din cauza rezistenței mecanice mai reduse a electrozilor. Dintre acumulatoarele cu plumb, cele cu plăci tubulare în montaj strîns, au o mai bună comportare la solicitări mecanice și sînt de preferat pentru utilizările respective.

Considerații economice

Dacă pentru aplicațiile speciale prevalează caracteristicile tehnice și fiabilitatea sistemului utilizat, pentru utilizările comune, în fabricațiile de masă, intervin cu pondere mare criteriile economice: rezervele de materii prime și accesibilitatea lor, gradul de mecanizare și automatizare a fabricației, costurile de producție.

Tabelul 4.8

Costuri relative ale diferitelor tipuri de acumulatoare

Tipul de acumulator	Inițiale [costuri/Ah]	Raportate la durata funcțională [costuri/Ah. ciclu]
Pb-acid pastate	1	1
Pb-acid tubulare	1,2	0,6
Pb-acid de mare suprafață	2	0,7
Ni-Cd sinterizat	3 — 8	2 — 3
Ni-Cd casetat	2 — 4	1,5 — 2
Ni-Fe	1,5 — 2	0,75 — 1
Ag-Zn	15 — 20	35 — 50
Ag-Cd	20 — 25	20 — 25
Ni-Zn	1,2	1,8

Tabelul 4.9

Tabel sinoptic estimativ pentru evaluarea diferitelor cupluri electrochimice

Tipul de acumulator	Evaluarea gradului de realizare al diferitelor criterii de calitate									
	Energia specifică [Wh/kg]	Disponibilitatea pentru regimuri rapide	Comportare la temperaturi negative	Rezistența la supraîncărcare	Conservarea capacității	Durata de viață	Randamentul energetic	Rezistența mecanică	Economicitate	Valoarea medie
Plumb-acid										
— pastat normal	5	4	6	6	3	5	10	4	9	5,7
— fără întreținere	6	5	7	7	9	6	10	5	10	7,2
— cu plăci tubulare	5	3	6	7	4	8	10	7	10	6,7
Nichel-cadmiu										
— sinterizat	5	10	10	9	9	8	9	10	4	8,2
— casetat	5	8	10	10	9	9	8	10	4	8,1
Ni-Fe	5	5	2	9	2	10	7	10	10	6,7
Ag-Zn	10	9	6	3	10	2	10	8	1	6,6
Ag-Cd	8	7	9	5	10	4	10	9	2	7,1
Ni-Zn	8	8	8	8	9	4	10	9	8	8,0

La sistemele secundare (acumulatoare) chiar dacă sînt mai mari costurile inițiale, costurile pe Ah și ciclu funcțional sînt mai mici decît cele ale elementelor primare, iar materialele din componența lor sînt mult mai eficient întrebuințate.

Comparînd diferitele tipuri de acumulatoare între ele, și costurile inițiale și costurile pe Ah-ciclu sînt mai mici la acumulatoarele acide cu plumb, iar materiile prime și materialele folosite mai accesibile. Luînd ca etalon acumulatorul cu plumb, celelalte sisteme au costuri mai ridicate și valorile lor relative au fost înscrise în tabelul 4.8.

În raport cu durata funcțională, acumulatorul Pb-acid cu plăci tubulare este cel mai economic, iar dintre acumulatoarele alcaline, acumulatorul Ni-Fe. În schimb, acumulatoarele cu electrozi de argint sînt mult mai scumpe, cu atît mai mult cu cît costurile inițiale se raportează la un număr relativ redus de cicluri funcționale.

Criterii de ansamblu

O evaluare comparativă, ținînd cont de toate aspectele analizate, ar putea servi la o departajare mai obiectivă dacă ansamblul atributelor ar contribuîn egală măsură la valoarea de utilizare a diferitelor cupluri. O astfel de eva, luare, sintetizată în tabelul 4.9, este estimativă și relativă. Un acumulatordintr-un anumit sistem, se alege pentru unul sau mai mulți parametri determinanți care răspund optim condițiilor de utilizare. Numai în cazul cînd parametrii tehnici nu sînt limitativi și mai multe tipuri, din sisteme diferite, pot satisface necesitățile, criteriul economicității (costuri inițiale și costuri medii de exploatare) intervine adeseori hotărîtor.

În tabelul 4.9 pentru fiecare criteriu de apreciere s-au dat în raport de gradul de satisfacere, note de la 1—10, iar valoarea medie rezultată s-a calculat considerîndu-se că toate criteriile au aceeași pondere.

Tabelul are numai valoare informativă, pentru că nu poate determina alegerea unui anumit sistem, aceasta ținînd de condiția tehnică determinantă.

5
ALEGEREA, EXPLOATAREA ŞI ÎNTREŢINEREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

5.1. ALEGEREA ACUMULATOARELOR

Alegerea corectă a unui acumulator asigură o bună funcţionalitate, acoperă toată gama de solicitări, fără vîrfuri de sarcină dăunătoare şi descărcări profunde, asigură încărcarea deplină într-un timp dat, elimină costurile nejustificate şi degradarea prematură.

La baza unei alegeri judicioase există mai multe criterii obiective, luate independent sau asociate. Dintre acestea enumerăm:

— capacitatea disponibilă, într-un regim funcţional impus;
— modul şi durata de încărcare impuse de frecvenţa şi intensitatea solicitărilor;
— limitele tensiunii de lucru, respectiv pragul superior şi inferior admis;
— domeniul temperaturilor de lucru;
— rezistenţa mecanică în raport de condiţiile de lucru;
— durata de viaţă utilă.

Din construcţie acumulatoarele se împart în:

— acumulatoare pentru demaraj;
— acumulatoare pentru tracţiune electrică;
— acumulatoare pentru utilizări staţionare;
— mini şi micro acumulatoare pentru aparatura portabilă.

Alegerea unui acumulator, aplicînd criteriile enumerate, se face în cadrul tipurilor concepute pentru domeniul respectiv, aparţinînd unuia sau mai multor sisteme electrochimice.

5.1.1. ACUMULATOARE PENTRU DEMARAJ

În această categorie intră acumulatoarele pentru demarajul motoarelor auto, a motoarelor de aviaţie sau a motoarelor speciale (unităţi mari de motocompresie, motoare Diesel de pe locomotive ş.a.)

Un acumulator de acest gen, pe lîngă demarajul motorului, trebuie să asigure iluminatul exterior și interior (inclusiv aparatul de radio, ventilatorul și celelalte utilități) și aprinderea amestecului carburant.

Marea majoritate a acestor acumulatoare sînt unități (baterii) de 12 V, avînd capacități cuprinse între 30 și 70 Ah, pentru autoturisme și (70—180) Ah pentru autocamioane.

Avînd o durată de viață cuprinsă între 3 și 8 ani, un asemenea acumulator, de tipul Pb-acid, cu variantele „cu întreținere redusă" sau „fără întreținere" reprezintă soluția cea mai economică.

Alegerea unui acumulator Ni-Cd de capacitate echivalentă, nu este cea mai potrivită soluție tehnică, dar este cu totul neeconomică.

— La 30 Ah, curentul de demaraj este mult excedentar;

— Pentru acoperirea utilităților (luminii, radiouri, televizor, ventilator) capacitatea disponibilă este insuficientă;

— Atît cadmiul cît și nichelul sînt materiale dirijate și rezervele nu pot satisface o producție de masă pentru acumulatoare de mare capacitate.

Capacitatea acumulatorului de demaraj, cu electrozi de plumb, se alege în funcție de mărimea curentului de pornire și de valoarea tensiunii limită de pornire.

Fie: I_p — valoarea curentului de pornire; U_p — tensiunea limită de pornire.

Puterea maximă, respectiv mărimea minimă a acumulatorului, se obține cînd căderea de tensiune pe acumulator este egală cu căderea de tensiune pe sarcină, respectiv:

$$R_i I_p^2 = I_p U_p. \tag{5.1}$$

Rezultă:

$$R_i I_p = U_p. \tag{5.2}$$

Dar:

$$U_p = U_n - I_p R_i, \tag{5.3}$$

unde: U_n este tensiunea nominală, în gol, a bateriei;

$$U_p = U_n - U_p \tag{5.4}$$

$$U_p = \frac{U_n}{2}. \tag{5.5}$$

Tensiunea nominală pe baterie este un multiplu al tensiunii pe element (u_0). Notînd $U_n = nu_0$, rezultă

$$U_p = \frac{nu_0}{2} \quad \text{sau} \quad n = \frac{2U_p}{u_0}. \tag{5.6}$$

Din (5.2), prin înlocuiri, rezultă:

$$I_p n\, r_i = \frac{nu_0}{2}, \tag{5.7}$$

în care s-a înlocuit R(rezistența internă totală) cu suma rezistențelor elementelor componente.

Dacă se scrie (v. tabelul 4.4) rezistența internă funcție de capacitate: $r_i = \frac{k_r}{C_5}$, rezultă:

$$I_p n \frac{k_r}{C_5} = \frac{nu_0}{2}, \tag{5.8}$$

sau:

$$C_p = \frac{2k_r I_p}{u_0}. \tag{5.9}$$

La acumulatoarele acide cu plumb, capacitatea C_5 este aproximativ 80% din C_{20}, respectiv $C_{20} = 1{,}25\ C_5$. Relația (5.9) se poate scrie în acest caz:

$$C_{20} = 1{,}25 \frac{2k_r I_p}{u_0} = \frac{2{,}5 k_r I_p}{u_0}. \tag{5.10}$$

De exemplu:

Un acumulator auto, cu un curent de pornire $I_p = 600$ A, avînd coeficientul de rezistență $k_r = 0{,}19$, tensiunea limită la pornire $U_p = 6$ V va avea:

$n = \frac{2 \cdot 6}{2} = 6$ elemente și o capacitate:

$$C_{20} = \frac{2{,}5 \cdot 0{,}19 \cdot 600}{2} = 142{,}5 \text{ Ah}.$$

Capacitatea unui acumulator fiind proporțională cu k_r, va fi cu atît mai redusă cu cît valoarea lui k_r este mai mică. Pentru aceasta se va alege o construcție cu plăci subțiri, mai multe în aceeași dimensiune de celulă. Membranele separatoare microporoase, vor avea porozitate mare (cu pori însă de diametru mic, sub 5 μm) și grosime redusă.

Capacitatea unui acumulator Ni-Cd, cu plăci sinterizate, avînd $k_r = 0{,}05$. pentru aceeași valoare a curentului de pornire, $I_p = 600$ A [rezultînd din (5.9)] este de 50 Ah.

Demarajul motorului de avion

În marea lor majoritate aceste acumulatoare sînt de tipul Ni-Cd sau Ag-Zn, datorită calităților specifice:

— au o rezistență internă redusă și pot debita curenți mari de pornire (de ordinul a 1000—2000 A sub o tensiune nominală de 24 V)

— capacități mici (deci masă redusă) și pot asigura puterile de demaraj impuse;

— avînd construcție etanșă pot lucra cu fiabilitate bună, în orice poziție;

— au o rezistență mecanică mare și pot face față șocurilor și accelerațiilor întîlnite la pornire și în timpul zborului.

Acumulatoarele Ag-Zn, prin energia specifică mai ridicată, sînt soluția indicată în situațiile în care masa și spațiul disponibil sînt limitate.

Acumulatorul Ni-Cd rămîne totuși soluția cea mai potrivită, iar plăcile sinterizate foarte subțiri (plăci foliacee) asigură curenți de pornire mari, sub tensiune relativ constantă și au o acceptanță bună de curent la încărcări rapide.

La tipurile vechi de avioane se mai întîlnesc acumulatoare cu plăci de plumb, foarte subțiri, cu membrane separatoare de grosime mică, avînd tensiuni nominale de 24 V. Masa lor, rezistența mecanică și fiabilitatea mai redusă le fac necompetitive pentru aviația modernă.

Demarajul motoarelor Diesel de locomotivă

Bateria de acumulatoare este unul din echipamentele deosebit de importante ale locomotivei cu tracțiune pe motoare Diesel sau Diesel-electrică.

Bateria are rolul de a porni motorul Diesel care are un cuplu rezistent mai mare decît al celorlalate motoare termice. Curenți de ordinul (1500—3000)A, pentru o durată de (5—30) s, sub căderi de tensiune cît mai reduse, sînt necesari pentru asigurarea demarajului. Rezultă că o baterie trebuie să aibă o rezistență internă cît mai mică [(0,25—0,50) mΩ] și electrozi rezistenți la șocurile electrodinamice provocate de intensități de curent atît de mari.

Tensiunea nominală a bateriei de locomotivă Diesel-electrică este de 64 V sau 112 V, în cazul utilizării elementelor alcaline Ni-Cd și 144 V, pentru soluția Pb-acid.

Cele mai indicate tipuri sînt:

— acumulatoarele alcaline Ni-Cd de tipul casetat cu rezistență internă redusă;

— acumulatoare tubulare Ni-Fe pentru climatul tropical;

— acumulatoare Ni-Cd cu electrozi sinterizați de mare capacitate.

La alegerea unuia sau a altui tip prevalează condițiile locale (existența în fabricație a sistemului respectiv), criteriul economic (soluția cea mai ieftină și cu viața mai lungă) și condițiile de mediu (acumulatoarele Ni-Fe nu se recomandă pentru temperaturi negative).

La noi în țară se folosesc cu rezultate bune baterii de 144V cu elemente Pb-acid de 360 Ah, în construcție adecvată curenților de demaraj de ordinul a (2000—3000)A. Durata de viață mai redusă este compensată de faptul că acest tip este mai ieftin și are o capacitate disponibilă și pentru consumatorii auxiliari ai locomotivei, în special în perioadele de repaus.

Formula de calcul a capacității se poate aplica și în acest caz pentru C_5 sau pentru C_{20}, respectiv:

— pentru valoarea lui $k_r = 0{,}09$ (avînd un număr mare de plăci subțiri);

— pentru un curent de pornire $I_p = 3200$A;

— tensiunea pe element $u_0 = 2$V

$$C_{20} = \frac{2{,}5 k_r I_p}{u_0} = \frac{2{,}5 \cdot 0{,}09 \cdot 3200}{2} = 360 \text{ Ah}.$$

5.1.2. ACUMULATOARE PENTRU TRACȚIUNE

Aceste acumulatoare angajează în cicluri de încărcare-descărcare, zilnic, întreaga lor capacitate. Criteriul de selecție în acest caz este capacitatea funcțională, în raport cu durata și curentul de sarcină.

Capacitatea nominală a acumulatoarelor de tracțiune este raportată la regimul de descărcare de 5 h. În figura 5.1 sînt reprezentate curbele de variație a capacității în funcție de curentul de sarcină pentru elemente de tracțiune. Intersecția cu liniile care reprezintă durata de descărcare de valoarea capacității pentru regimul respectiv și curentul de sarcină. Curbele s-au trasat pentru elemente de 100 Ah și pot fi extrapolate pentru oricare alte valori de capacitate, dacă se consideră mărimile din figură în procente din capacitatea respectivă.

Considerînd că o baterie de tracțiune echipează un electrocar, care are o masă totală de 8 t și că pe loc drept este necesară o energie de 25 Wh/tkm și că pe distanța de 0,6 km are o pantă de 0,8%. Pentru fiecare 1% pantă consumul suplimentar de energie este de 35 Wh/tkm. Necesarul de energie pentru urcarea pantei este:

$$W = 8 \cdot 0{,}6(25 + 0{,}8 \cdot 35) = 254{,}4 \text{ Wh.}$$

La coborîre:

$$W = 8 \cdot 0{,}6(25 - 0{,}8 \cdot 35) = -14{,}4 \text{ Wh,}$$

respectiv o energie produsă, care trebuie anulată prin frînare. În acest caz nu se consumă energie din baterie.

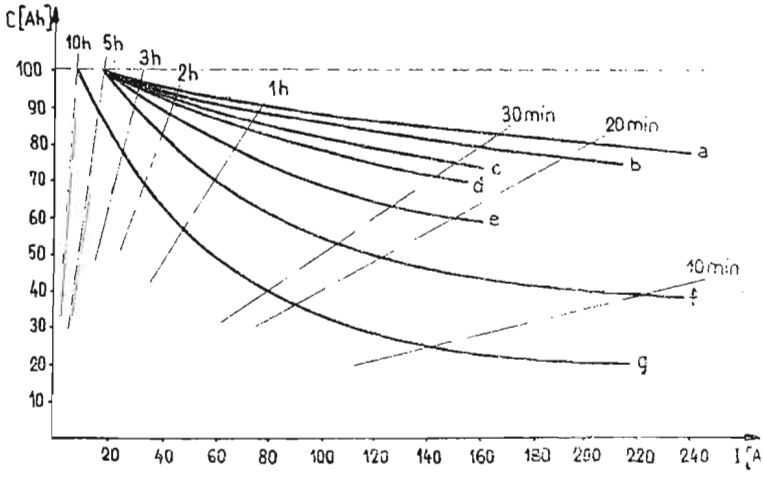


Fig. 5.1. Curbele de variație a capacității cu intensitatea curentului-sarcină:
a — element Ni-Cd cu plăci sinterizate, *b* — element Ni-Cd cu pozitive casetate și negative sinterizate; *c* — element Ni-Cd cu plăci pozitive tubulare; *d* — element Ni-Fe, cu plăci pozitive tubulare; *e* — element Ni-Cd cu ambele plăci casetate; *f* — element acid cu Pb cu plăci pastate (sau pozitive tubulare); *g* — element acid cu Pb, cu plăci de mare suprafață.

Dacă acest parcurs se efectuează de 10 ori într-un schimb de lucru, energia totală consumată este:

$$W_T = 254{,}4 \cdot 10 = 2544 \text{ Wh}.$$

Pentru o baterie de 24 V, considerînd tensiunea medie de 22 V, capacitatea este:

$$C = 2544 : 22 = 116 \text{ Ah}.$$

Bateria trebuind să lucreze și la temperaturi joase (în medie 0° C), cînd are o capacitate utilă de circa 75% și în stare de uzură avansată, cînd capacitatea scade la 0,8 din valoarea nominală se alege, acoperitor pentru toate aceste situații, o capacitate inițială:

$$C = \frac{116}{0{,}75 \cdot 0{,}8} = 193 \text{ Ah}.$$

Elementul 3 PAS 310, cu o capacitate $C_5 = 210$ Ah, acoperă acest necesar și o baterie de 12 elemente asigură tensiunea medie.

Alegerea unei baterii de tracțiune din sistemul alcalin se face similar, însă pentru un calcul mai riguros ar trebui luat în considerare și consumul suplimentar de energie de la pornire și accelerări, care este acoperit însă de sporul acordat pentru temperatură joasă și îmbătrînire.

5.1.3. ACUMULATOARE PENTRU UTILIZĂRI STAȚIONARE

În sistemul Pb-acid, capacitatea se exprimă în regim de 10 h, la temperatura de 20° C; în sistemele alcaline ea este exprimată la aceeași temperatură, în regim de 5 h.

O astfel de baterie, utilizată în limita curentului nominal se alege simplu:

$$C = I_n \cdot 10 \text{ Ah}. \tag{5.11}$$

Adeseori, însă, în caz de avarii, pentru o durată maximă prestabilită, bateria trebuie solicitată cu intensități mai ridicate de curent și această situație devine determinantă în alegerea capacității. Se presupune că o baterie staționară trebuie să debiteze timp de 2 h curenți de 130 A. Din figură rezultă că o baterie de 100 Ah are în regim de 2 h o capacitate de 67 Ah, și poate debita în acest caz un curent orar de $67 : 2 = 33{,}5$ A. Bateria care, în acest regim, debitează 130 A va trebui să aibă o capacitate mai mare de $130 : 33{,}5$ ori, respectiv:

$$C_{10} = \frac{100 \cdot 130}{33{,}5} = 388 \text{ Ah}.$$

Un element 6 PAS 310 cu o capacitate de 70 Ah/placă în regim de 5 h şi aproximativ 78 Ah/placă în regim de 10 h, poate asigura o capacitate minimă de 420 Ah, deci este acoperitor.

În regim de 2 h, avînd o capacitate de 67% asigură 281,4 Ah, respectiv un curent orar de 281,4 : 2 = 140,7 A. La o solicitare de 130 A se poate asigura o funcţionare continuă timp de:

$$281{,}4 : 130 = 2{,}16 \text{ h}.$$

Alegînd, după aceleaşi criterii, o baterie din sistemul alcalin se impune o estimare economică a soluţiei în raport de costurile iniţiale şi cele de întreţinere, raportate la întreaga durată de viaţă.

În ţară fabricaţia de acumulatoare acide este veche şi cu tradiţie; ea acoperă întreaga gamă de tipuri şi satisface necesarul intern. Alegerea unui acumulator înseamnă utilizarea celui mai nimerit tip pentru acoperirea întregii game de solicitări, fără să fie supraîncărcat, fără capacităţi disponibile, neangajate în timp, care se pierd lent printr-o progresivă şi profundă sulfatare a plăcilor, reducînd în aceeaşi măsură şi durata de viaţă. Un acumulator subdimensionat moare prematur, iar unul supradimensionat reprezintă un consum inutil de plumb, de energie electrică, de spaţiu şi de întreţinere. În tabelul 5.1 s-au înscris criteriul de selecţie şi felul în care răspund diferitele sisteme de acumulatoare.

Condiţiile speciale de lucru impun criteriul de selecţie. Trebuie precizat că acumulatoarele acide cu plumb, în construcţie neetanşă, produc, mai ales la încărcări prelungite, o atmosferă corozivă care poate degrada instalaţia deservită, poate produce aglomerări de hidrogen, la supraîncărcări sau descărcări profunde şi provoca explozii. De aceea, în mediile cu pericol de foc sau de explozii, bateriile acide cu plumb se folosesc în construcţii antideflagrante sau se recurge la baterii alcaline, care au şi avantajul unei mai bune fiabilităţi.

5.1.4. ACUMULATOARE ETANŞE

Sînt destinate în special pentru aparatura portabilă sau pentru utilizări în care acumulatorul trebuie să lucreze şi în poziţie răsturnată.

În ultimul deceniu a intrat în competiţie, cu pondere mare, şi acumulatorul plumb-acid. Afară de costurile sensibil mai reduse, acest tip de acumulator etanş are şi o autodescărcare mult mai mică decît omologul său Ni-Cd.

Acumulatoarele etanşe Ag-Zn şi Ag-Cd sînt mult mai scumpe şi prin durata de viaţă redusă (în special la Ag-Zn) nu pot rivaliza cu acumulatorul etanş Ni-Cd. Ele sînt solicitate pentru utilizări speciale, unde costurile nu intră în discuţie, iar masa şi volumul mic sînt determinante.

Tabelul 5.1

Sisteme de acumulatoare și criterii de selecție

Criteriul		Sisteme de acumulatoare					
		Pb-acid	Alcaline				
			Ni-Cd	Ni-Fe	Ag-Zn	Ag-Cd	Ni-Zn
1		2	3	4	5	6	7
Durata de viață	[cicluri]	300 — 3000	500 — 2000	2000 — 4000	50 — 300	300 — 700	200 — 500
	[ani]	3 — 20	5 — 25	10 — 30	0,5 — 2	3 — 5	2 — 3
Depozitare în stare descărcată, cu electrolit		Nu se permite: degradează acumulatorul	Se permite Nu afectează capacitatea	Se indică scurtcircuitarea bornelor	Nu se recomandă la elementele etanșe		Se permite
Încărcarea	sub curent constant	Da	Da	Da	Da	Da	Da
	sub tensiune constantă	Da	Nu, pentru construcțiile etanșe	Da	Da	Da	Da
Factorul de încărcare		1,1 — 1,2	1,2 — 1,4	1,4	1,2	1,2	1,2
Temperatura de încărcare [°C]		— 40 ... + 50	— 50 ... + 75 0 ... + 45 cele etanșe	0 ... + 45	0 ... + 50	0 ... + 45	— 20 ... + 40
Temperatura de îngheț [°C]	Densitatea electrolitului						
	1,10	— 10	— 9	— 9	— 9	— 9	— 9
	1,20	— 30	— 28	— 28	— 28	— 28	— 28
	1,28	— 70	— 57	— 57	— 57	— 57	— 57
Rezistența mecanică	La plăci tubulare	bună	Foarte bună la toate tipurile	Foarte bună			
	Pastate	satisfăcătoare					
	Planté	slabă					

Tabelul 5.1 (continuare)

1		2	3	4	5	6	7
Rezistența la scurtcircuit		Bună în special la tipurile cu plăci tubulare	Foarte bună	Foarte bună	Relativă în raport de calitatea separatorului	Bună	Bună (în funcție de separator)
Palierul de tensiune la descărcare		Variază între 10 și 25%	Constant la regimuri ușoare 10—15% la regimuri rapide	Variază între 15 și 20%	Variază puțin	Variază puțin	Variază puțin
Variația capacității cu temperatura [%]	la 20°C	100	100	100	100	100	100
	la 0°C	75	85—95	75	90	95	90
	la —20°C	50	60—85	10	55	85	65
Randamentul [%]	capacitiv	85—90	70—85	80	90—95	90—95	86
	energetic	70—76	60—75	60	70—75	68—72	72
Autodescărcarea		Redusă la tipurile fără întreținere Pronunțată la celelalte tipuri	Redusă la tipurile cu ventil Pronunțată la tipurile etanșe	Pronunțată	Redusă	Foarte redusă	Redusă

În tabelul 5.2 s-au înscris, în paralel, parametrii caracteristici ai acumulatoarelor etanșe Ni-Cd și Pb-acide, pentru comparativitate.

Costurile de fabricație ale acumulatoarelor etanșe Ni-Cd fiind de (3—8) ori mai ridicate decît cele ale acumulatorului etanș Pb-acid, în multe domenii, și în special al bunurilor de larg consum, acest acumulator se va impune progresiv.

Tabelul 5.2

Elemente Ni-Cd și Pb-acide pe suport Pb-Ca

Parametrul	Ni-Cd	PbO_2/Pb	Observații
Autodescărcare după o lună de conservare la +25°C [%]	30	10	Elementele acide cu Pb etanșe sînt pe suport Pb-Ca
Volumul recombinării la supraîncărcare cu $I = 0,1\ C$ [%]	100	aprox. 100	
Presiunea internă în regim de $0,1\ C$ [bar]	sub 2	sub 1	
Durata de viață [cicluri]	peste 500	peste 200	
Durata de viață în descărcări superficiale [ani]	2— 10	3— 6	
Energia specifică [Wh/kg]	35— 40	25—30	
[Wh/dm³]	80—100	50—70	
Grosimea separatorului [mm]	0,15—0,2	1—1,5	

Autodescărcarea acumulatorului Pb-acid în construcție etanșă fiind redusă el poate fi încărcat, independent de rețeaua electrică, de la panouri fotovoltaice și poate fi utilizat cu succes în locuri izolate.

5.2. EXPLOATAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

După o alegere judicioasă, a exploata un acumulator (respectiv o baterie de acumulatoare) înseamnă:

— punerea în funcțiune, cu respectarea instrucțiunilor producătorului;

— întreținerea integrității funcționale, în condiții de eficiență și durată de viață maximă;

— repararea defectelor aleatorii, în vederea prelungirii ciclului de viață, cînd acest lucru este posibil.

Activitatea de exploatare este tot atît de importantă ca și fabricația unui acumulator de calitate. De aceea nu trebuie să se facă la întîmplare. Diletantismul, în această materie, poate degrada valori importante, stagna activi-

tăți de maximă securitate și provoca explozii cu urmări nefaste. De aceea, se subliniază că exploatarea bateriilor de acumulatoare trebuie organizată. În principal se va ține cont de următoarele:

— încăperile se realizează în conformitate cu normativele în vigoare;

— personalul, cu pregătire corespunzătoare, să fie solicitat în raport cu importanța bateriei și să fie familiarizat cu echipamentul necesar exploatării;

— se redactează instrucțiuni de exploatare, menționîndu-se parametri de control, periodicitatea controlului, operațiile de întreținere și limitele de funcționare normală. Instrucțiunile se redactează în consens cu prescripțiile de exploatare ale producătorului și se corectează în raport de modificarea programului de exploatare sau starea bateriei;

— se ține un registru sau fișe de evidență în care se consemnează toate datele importante din care să rezulte evoluția staționară, ascendentă sau descendentă a bateriei, ritmicitatea și profunzimea solicitărilor, elemente înlocuite sau remediate etc.;

— pe lîngă instrucțiunile de protecția muncii se impune un instructaj cu personalul de exploatare privind măsurile de prevenire, localizare și lichidare a incendiilor, cauzele și prevenirea exploziilor, importanța echipamentului de protecție pentru evitarea electrocutărilor, localizarea și neutralizarea accidentelor provocate de electroliți.

5.2.1. ECHIPAMENTUL NECESAR

Surse de încărcare

În trecut, în special pentru unitățile mari, se foloseau pentru încărcarea acumulatoarelor, generatoarele de curent continuu. Fiind încombrante, cu piese în mișcare supuse uzurii, mai greu de întreținut și cu randamente mai reduse au fost înlocuite de redresoare.

Redresorul are și avantajul de a nu face zgomot și de a nu produce trepidații.

În general, schema unui circuit de încărcare este complexă. Elemente de reglaj și de semnalizare sînt necesare, pentru limitarea curenților exagerat de mari (la începutul încărcării), pentru semnalizarea sfîrșitului încărcării sau al descărcării (cu sau fără deconectare automată) evitîndu-se supraîncărcările sau descărcările profunde, cu limitarea tensiunii la valori nepericuloase ș.a.

O schemă simplă, des folosită pentru încărcări supravegheate la baterii de capacități mici și medii este cea din figura 5.2.

După închiderea întreruptorului *I*, dacă bateria are tendința (descărcată fiind) să preia curenți prea mari, reactanța transformatorului limitează curentul prin scăderea tensiunii în secundar. Pe măsură ce curentul descrește, crește și tensiunea secundarului. De aceea, chiar cînd tensiunea bateriei atinge stadiul de încărcare deplină, tensiunea în secundar crescînd tinde să forțeze o supraîncărcare cu curenți relativ mari. Acest tip de redresor, în forma lui cea mai simplă (fig. 5.2) nu se recomandă decît pentru încărcări controlate, cu deconectare manuală a întreruptorului *I*.

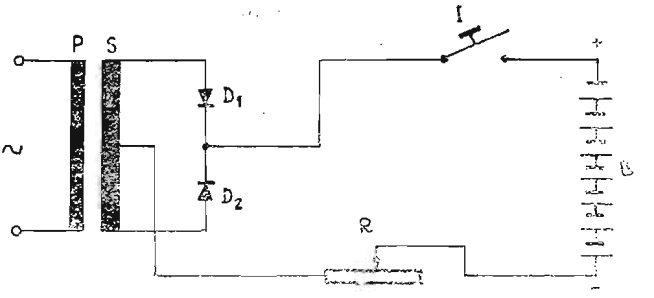


Fig. 5.2. Redresor dublă alternanță, cu priză mediană în secundar:
P, S — primarul și secundarul transformatorului; D_1, D_2 — diode; I — întreruptor; B — baterie; R — reostat pentru limitarea curentului la finalul încărcării.

Cele mai moderne și economice surse de încărcare, folosite în prezent pe o scară tot mai largă, sînt redresoarele cu tiristoare (diode cu siliciu sau germaniu, comandate). Aceste surse, pe lîngă faptul că au un randament ridicat, permit comandarea deschiderii diodei la diferite valori ale tensiunii instantanee alternative, obținînd o tensiune continuă, redresată, între zero și maxim. Celulele tiristoare, de fabricație curentă, au valori ale curenților de sarcină de la fracțiuni de amperi la sute de amperi. Se realizează astfel punți redresoare pentru întreaga gamă de acumulatoare electrice. Redresoarele cu tiristoare, pentru valori mari ale curenților redresați, au nevoie de o răcire forțată a celulelor de redresare. Răcirea se face cu un ventilator care să asigure o viteză a aerului de răcire la nivelul tiristorului de (5—7) m/s.

Pentru atingerea capacității nominale, este nevoie uneori de mai multe cicluri de încărcare-descărcare. Dacă descărcarea se face pe rezistențe, pe lîngă risipa de energie electrică, rezistențele respective, camera lor de amplasare și instalația de ventilare impun cheltuieli apreciabile, în special pentru stațiile mari de încărcare.

Redresoarele echipate cu tiristoare se pot converti în onduloare, permițînd descărcarea bateriei respective în rețea.

Diodele cu siliciu, cu sau fără comandă, sînt unități robuste și permit construirea unor redresoare transportabile. Unitățile „Service" sau atelierele mobile, prevăzute cu astfel de redresoare, pot interveni pentru încărcarea bateriilor autovehiculelor rămase în pană.

Pentru avantajele necontestate ale acestor tipuri de redresoare, cînd ne vom referi la metodele de încărcare, vom avea în vedere îndeosebi redresoarele cu tiristoare sau cu tranzistoare (la tipurile mici).

Surse de încărcare portabile

● *Redresor cu tensiune constantă.* Spre ilustrare este prezentată, în figura 5.3, schema unei instalații de încărcare a acumulatoarelor de 12 V. Încărcarea se efectuează sub tensiune constantă și cînd bateria ajunge la valoarea tensiunii de sfîrșit de încărcare, scoaterea de sub tensiune se face automat.

În schemă, T_r este un transformator alimentat în primar P cu 220 V, secundarul cu priză mediană este format din două jumătăți S_1, S_2 de 16 V, care prin intermediul celor două diode redresoare D_1, D_2 furnizează curentul continuu pentru încărcarea bateriei B. În serie cu bateria se află tiristorul principal T_1 permanent în stare de conducție prin intermediul tensiunii redresate pe calea rezistenței R_1 și diodei D_3.

O punte, în paralel cu bornele bateriei, formată din rezistența R_3 și potențiometrul R_4, permite alimentarea electrodului de comandă al tiristorului secundar T_2, prin intermediul diodei Zener $Z(D_4)$.

Modul de funcționare. Cînd bateria este descărcată, tensiunea la borne este redusă, iar condensatorul C se încarcă la o valoare inferioară pragului de conducție al diodei D_4, în consecință tiristorul secundar T_2 este blocat. Prin intermediul lui T_1 se închide circuitul bateriei, în care apare curentul de încărcare în dublă alternanță (prin D_1, respectiv D_2). Cînd tensiunea bateriei va avea la bornă valoarea de fine de încărcare (16 V), tensiunea condensatorului, reglată cu ajutorul potențiometrului R_4, va atinge valoarea tensiunii de prag pentru dioda Zener (D_4) și aceasta devenind conductoare va comanda deschiderea tiristorului T_2. Din acest moment apare un curent prin circuitul R_1, R_2, T_2, transformator, iar tensiunea transmisă electrodului de comandă al tiristorului T_1 va fi sub valoarea tensiunii de catod. Conducția tiristorului T_1 încetează, oprindu-se încărcarea. Dacă tensiunea bateriei scade (debitează pe un circuit consumator sau se autodescarcă după 20—24 zile), scade și tensiunea condensatorului sub valoarea de prag, dioda D_4 se blochează, T_2 încetează să mai conducă, iar T_1 intră automat în stare de conducție. Cele două lămpi indicatoare arată: L_1 că transformatorul este sub tensiune, iar L_2 că tiristorul T_2 a intrat în stare de conducție, adică bateria a ajuns la sfîrșit de încărcare.

Această schemă este foarte indicată la bateriile care funcționează în tampon. Dacă se folosește pentru încărcarea acumulatoarelor auto, în stare complet descărcată pot apărea curenți exagerat de mari. De aceea se recomandă să se introducă în circuitul bateriei o rezistență variabilă R_6 de (0—0,5)Ω și un ampermetru de control. Se reglează R_6 astfel ca valoarea curentului să nu depășească curentul nominal al tiristorului T_1 și după o oră de încărcare se poate scoate complet, schema funcționînd în continuare după descrierea de mai sus.

● *Redresor de curent constant.* În figura 5.4 este redată schema unui redresor de curent constant. Reglajul se face cu ajutorul unui amplificator magnetic ABC între limitele $I_0 = 0$ și $I_{max} = 12$ A. Variația de curent este fină și continuă, putîndu-se obține orice valoare intermediară solicitată de bateria supusă la încărcare.

Cu ajutorul claviaturei de contacte K se pot culege din secundar tensiuni de 17, 31, 47 și 60 V, pentru o mare varietate de tensiuni ale bateriilor ce urmează a fi încărcate.

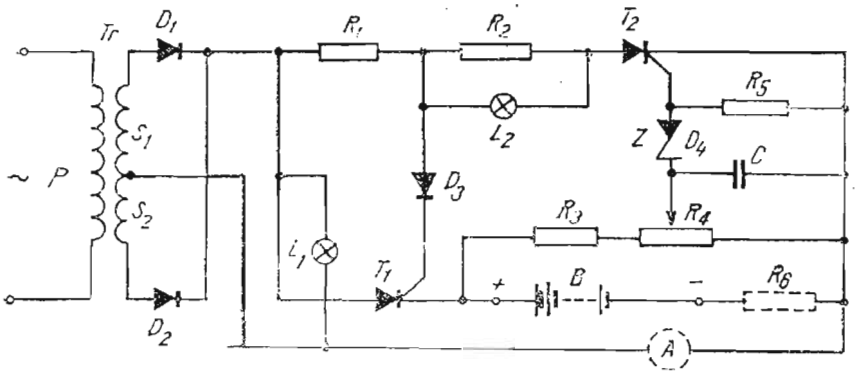


Fig. 5.3. Schema unei instalații de încărcare cu tensiune constantă:
Tr — transformator monofazat; P — primarul (220 V); S_1, S_2 — secundarul la priză mediană (16 V); D_1, D_2, D_3 — diode cu siliciu; R_1, R_2, R_3, R_5 — rezistențe fixe; R_4 — potențiometru 0 — 500 Ω; C — condensator T_1, T_2 — tiristoare; Z — diodă zener cu tensiunea de prag 5—6 V, L_1, L_2 — lămpi avertizoare.

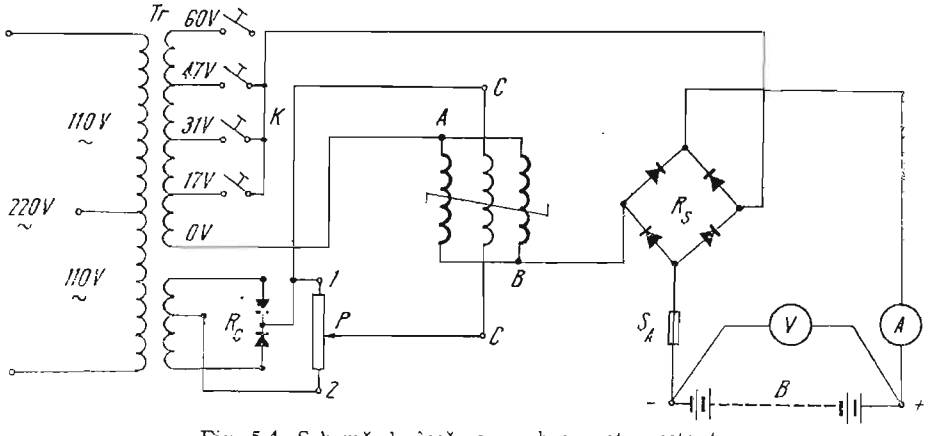


Fig. 5.4. Schemă de încărcare sub curent constant:
Tr — transformator; *A*, *B*, *C*, — amplificator magnetic; *K* — claviatură selectivă de tensiuni în secundar; *P* — potențiometru; *Rs* — redresor de sarcină; *Rc* — redresor circuit comandă; *B* — baterie; S_A — siguranță automată; *V* — voltmetru; *A* — ampermetru.

Modul de funcționare

Se leagă bateria cu bornele de aceeași polaritate la redresor. Se conectează transformatorul T_r la rețea, se deplasează cursorul potențiometrului *P* la poziția zero (extremitatea notată cu 1), apoi se apasă pe claviatura *K* butonul de tensiune corespunzătoare. De exemplu: pentru o baterie de 12 V se apasă butonul corespunzător tensiunii de 17 V.

Deplasînd cursorul potențiometrului spre maximum (extremitatea notată cu 2) se introduce o tensiune continuă progresivă în circuitul de comandă al amplificatorului magnetic, iar curentul redresat crește pînă la valoarea corespunzătoare acumulatorului ce se încarcă. Curentul de încărcare se măsoară cu ajutorul ampermetrului A.

Se recomandă o încărcare în trepte de curent. Se începe cu 0,1 *C* pînă ce tensiuuea la bornele bateriei ajunge 14,4 V (respectiv 2,4 V/element), apoi se reduce curentul la 0,05 *C* pînă ce tensiunea crește la 17 V / baterie și după aceea se poate lăsa în continuare, indefinit, la încărcare cu un curent 0,02 *C*(A).

Pentru protecția redresorului în cazul unor scurtcircuite în baterie sau la bornele acesteia, s-a prevăzut siguranță automată de 15 A (S_A).

Valori informative. Transformatorul T_r este alimentat cu 220 V (sau 110 V) cu un curent de 4 A, respectiv 8 A. Curentul din secundar poate fi variat între 0 și 12 A. Secundarul transformatorului de comandă are două ramuri de 15,5 V și debitează prin redresorul de comandă R_c pe un potențiometru *P* de 15 Ω/1 A. Tensiunea continuă în circuitul de comandă poate fi variată între 0 și 15 V.

● *Redresoare mici.* Pentru acumulatoarele de autoturisme de 6 V și 12 V (acide sau alcaline) s-au construit în R.P.U. niște redresoare mici, portabile prezentate în schema din figura 5.5. La acest redresor, cînd tensiunea la bornele bateriei atinge valorile de sfîrșit de încărcare (tensiunea reglabilă cu ajutorul potențiometrului P_2), se scoate întregul ansamblu de sub tensiunea de alimentare de la rețea.

Modul de funcționare

Transformatorul T_r, de 250 VA, este alimentat în primar cu 220 V și 1 A. Secundarul transformatorului are prize pentru 2, 8, 11 și 23 V. Cu ajutorul comutatorului basculant K_3 (8 A, 250 V), puntea redresoare *D* poate fi alimentată la 8, respectiv 23−8=15 V.

Dacă se lucrează manual, sub supraveghere directă, se leagă bateria la bornele *A*, *B*, se poziționează comutatorul K_3 pentru 8 V (dacă bateria este de 6 V), respectiv pentru 14 V la bateriile de 12 V. Se închide apoi comutatorul K_1 și urmează încărcarea.

Pentru încărcare automată, se leagă bateria, se poziționează comutatorul basculant și apoi se închide întreruptorul K_2, după ce în prealabil se reglează tensiunea de acționare a releelor la 7,2 respectiv 14,4 V (pentru bateria de 6, respectiv 12 V). În acest fel se asigură o încărcare a acumulatoarelor acide pînă la o tensiune finală de 2,4 V/celulă.

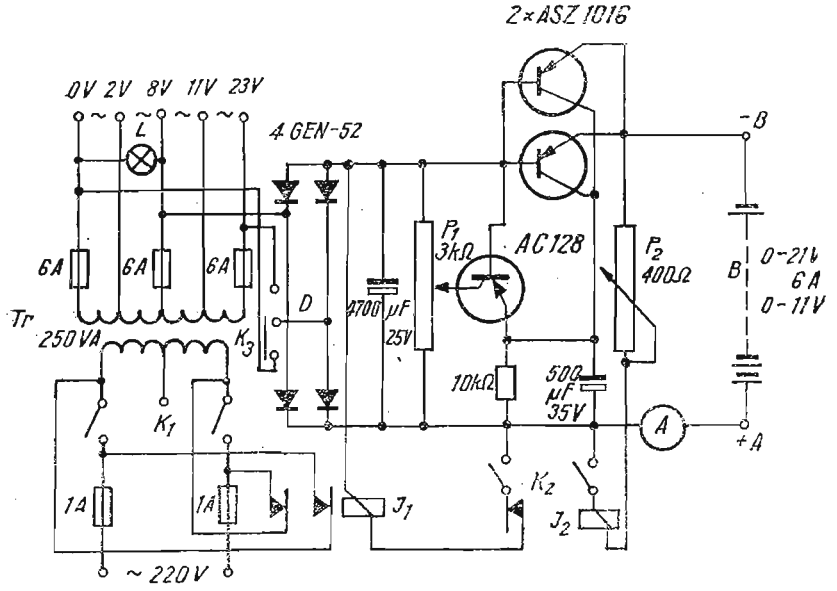


Fig. 5.5. Schemă de încărcare pentru acumulatoare mici, cu reglaj tranzistorizat: *Tr* — transformator de 250 VA; K_3 — comutator basculant; *D* — punte redresoare; K_1 — întreruptor manual; K_2 — întreruptor comandat; P_1, P_2 — potențiometre; *ASZ*, *AC* — tranzistoare; J_1, J_2 — relee electromagnetice; *A* — ampermetru; *B* — baterie; *L* — lampă semnalizatoare de tensiune în secundar.

Reglajul

Cu ajutorul potențiometrului P_1 se poate regla tensiunea de alimentare a bateriei între zero și maximum, iar cu potențiometrul P_2, din circuitul tranzistoarelor (ASZ 1016), se reglează tensiunea de acționare a releelor J_1 și J_2, tensiune de final de încărcare. Cînd se obțin la borne 14,4 respectiv 7,2 V se scoate transformatorul de sub tensiune (tensiunea de final se poate regla și la alte valori).

În schemă s-au trecut caracteristicile pieselor componente.

Lampa *L* este de tipul „duolux" de 2 × 35 W, și joacă rolul de limitator de curent. Transformatorul are următoarele particularități: secțiune 20 cm², N_1 = 550 spire de 0,7 mm² din Cu E1 cu priză mediană la 275 spire pentru 110 V. În secundar, numărul de spire este de 2,5 pe volt.

● *Redresoare de încărcare rapidă.* Sînt redresoare care reduc foarte mult timpul de formare sau de încărcare a acumulatoarelor. La încărcare, valoarea curentului este limitată de încălzirea bateriei. Încălzirea excesivă se datorește, mai ales, componentelor de polarizare din rezistența internă. Anulînd aceste componente de polarizare valoarea curentului de încărcare poate crește de zeci de ori și în consecință durata de încărcare se reduce în același raport. Rezistența de polarizare se poate elimina prin inversarea polarității curentului pentru un timp foarte scurt (v. fig. 5.6).

I_1 — curentul de încărcare are valori de ordinul a 20 × *C* (și chiar mai mari), perioada de încărcare, t_1 este la începutul încărcării 15 s, iar la sfîrșit se reduce la 8 s, iar t_2, durata de inversare de 50 ms. În acest fel o baterie se poate încărca în 30—60 minute, realizîndu-se importante economii de timp și de energie.

S-au realizat și redresoare bazate pe curenți de înaltă frecvență care au rezolvat și problema încărcării nesupravegheate a acumulatoarelor în raport direct cu starea lor de încărcare. Aceste redresoare sînt echipate cu microprocesoare care semnalează starea de încărcare, timpul necesar încărcării și valoarea curentului de încărcare în funcție de mărimea acumulatorului. Anclanșarea și declanșarea de sfîrșit de încărcare făcîndu-se automat, după furnizarea numărului de amperore strict necesare, se evită supraîncărcarea sau descărcarea profundă, în cazul în care bateria funcționează în paralel cu un astfel de redresor.

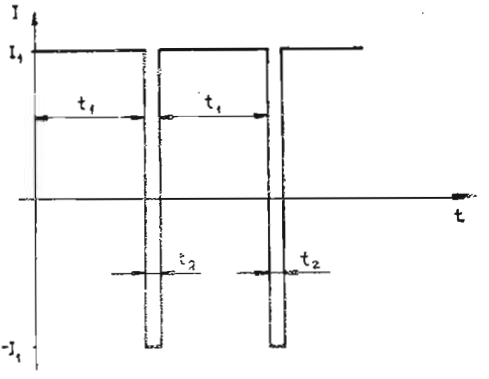


Fig. 5.6. Forma și durata (schematic) a impulsurilor de curent pentru încărcare.

Curenții de încărcare sînt de ordinul $I = 0{,}15\ C$, iar frecvența de lucru are o valoare cuprinsă între 3 și 22 kHz. Timpul de încărcare este de 8 h, pentru un factor de încărcare de 1,2.

Încărcarea cu curenți de înaltă frecvență în limite strict supravegheate de microprocesoare, conferă acumulatoarelor o durată de viață mai mare, fapt care a determinat pe producătorul de redresoare (Firing Circuits, S.U.A.) să le denumească „Life-plus charger".

Acest tip de redresor este mai ușor (reprezintă aproximativ 40% din masa redresoarelor clasice de aceeași putere) și asigură o încărcare superioară, pornind de la orice stare de descărcare a bateriei, pînă la încărcarea de 100% (v. fig. 5.7).

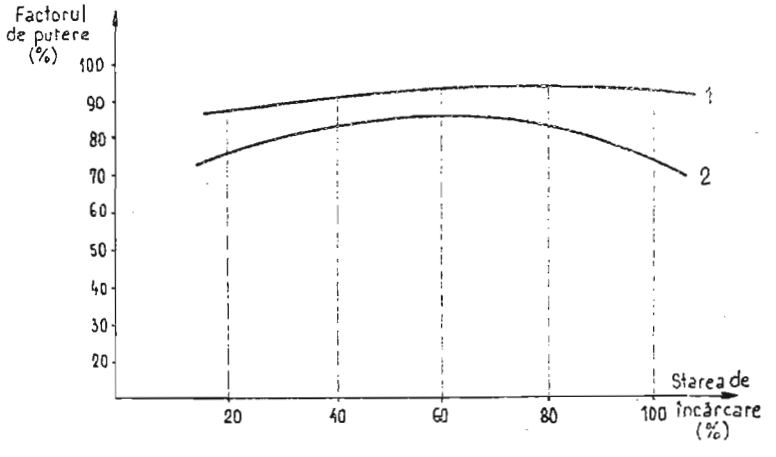


Fig. 5.7. Variația factorului de putere în funcție de starea de încărcare:
1 — încărcare sub curenți de înaltă frecvență; *2* — încărcare clasică (curent continuu).

Instalațiile moderne, cu senzori pe fiecare element, cu afișajul tensiunii critice (de supraîncărcare sau subdescărcare), cu semnalizare optică sau acustică în caz de avarie, cu înregistrarea densității electrolitului și a potențialului de electrod își au justificare în exploatarea unor baterii mari de importanță deosebită pentru siguranța funcțională a obiectivului deservit.

Și stațiile mici, fixe sau mobile sînt dotate cu aparatură electronică modernă care comandă limitele de reglaj sau de întrerupere a încărcării, după caz.

Totuși, în instalații mai vechi și mai puțin sofisticate se păstrează anumite dispozitive de reglare care asigură buna funcționare a acumulatorului și îi conferă o durată de viață corespunzătoare tipului. Astfel, pentru bateriile de autovehicule se folosește un releu de reglare complexă, regulator de curent, de tensiune și de întrerupere a curentului invers (v. fig. 5.8).

Releul de curent invers I, cu două înfășurări, închide circuitul bateriei în C_1 sub efectul curentului din înfășurarea în derivație A. Curentul de încărcare trecînd prin înfășurarea în serie a releului strînge bine contactele C_1. Dacă tensiunea dinamului este prea mică, sau s-a ivit vreun defect de funcționare, curentul nu mai circulă și contactul C_1 este ținut închis doar de înfășurarea în derivație B alimentată de baterie prin rezistența R; în această situație bateria tinde să debiteze un curent de descărcare care trecînd însă în sens invers prin înfășurarea serie provoacă deschiderea contactelor C_1 și întreueprea circuitului.

Releul limitator de curent L acționează numai cînd curentul de încărcare depășește valorile prevăzute, reglabile, iar releul regulator de tensiune T acționează cînd tensiunea circuitului a trecut peste valoarea determinată prin reglare. Datorită acționării releelor L și T, contactele C_2 și C_3 părăsesc poziția de repaus și se deschid introducînd rezistența R în circuitul de excitație al dinamului. Tensiunea și curentul se micșorează. Releul T este prevăzut cu arc bimetalic pentru a realiza reglajul și în funcție de temperatura mediului înconjurător.

Dispozitivele de reglare a încărcării și descărcării acumulatoarelor pentru iluminatul trenurilor (sistem Pintsch) se folosesc cînd vagoanele de persoane au generator propriu acționat de una din osiile vagonului și o baterie de acumulatoare de 24 V (v. fig. 5.9).

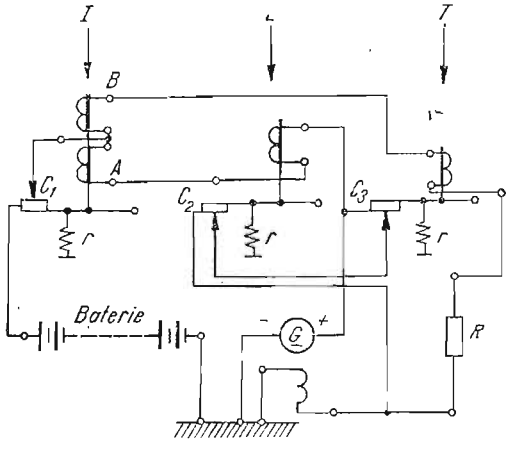


Fig. 5.8. Întreruptor-limitator-regulator de tip Magneti-Marelli (folosit la încărcare).

Bateria funcționează în tampon în timpul mișcării vagonului și se substituie dinamului la opririle din stații. Schimbările de viteză ale vagonului au ca efect variații importante de tensiune, corectate, acționîndu-se asupra rezistenței electrice a circuitului de excitație a generatorului. Se întrebuințează, în acest scop, rezistențe variabile cu discuri de cărbune suprapuse a căror rezistență se micșorează prin apăsare sau înfășurări rezistente cu cursor mobil. Mișcarea de reglare este realizată de armătura unui electromagnet.

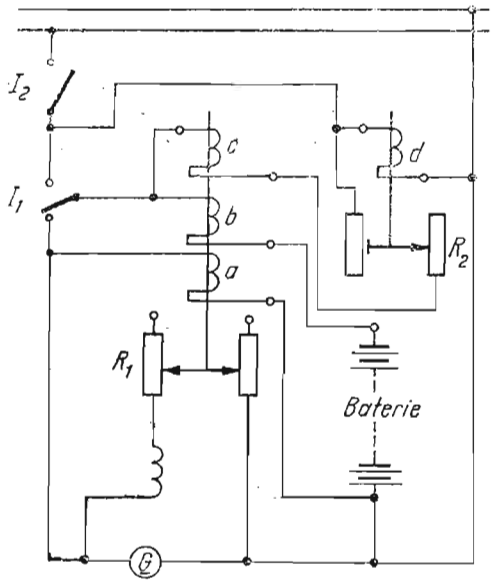


Fig. 5.9. Dispozitiv de încărcare-reglare pentru iluminatul vagoanelor (sistem Pintsch).

În timpul zilei consumul de energie electrică al vagonului fiind mic sau chiar nul, tensiunea obișnuită a generatorului este 2,2 V/element, bateria primește un curent de încărcare reglat de rezistența R_1 al cărui cursor mobil este acționat de bobina *a* sub influența tensiunii generatorului și a bobinei *c* în serie pe circuitul bateriei. La viteză mare, tensiunea generatorului se mărește, bateria primește un curent mai mare, la fel bobinele *a* și *b*, cursorul se ridică, excitația slăbește, tensiunea și curentul se micșorează. La viteză mică reglajul are loc în sens invers.

În timpul nopții consumul este mare și curentul de încărcare are valore mai mică, bobina *b* lasă armătura să coboare și mărește astfel tensiunea dinamului. La oprirea vagonului tensiunea scade la 2 V/element, comutatorul I_1 deschide automat circuitul dinamului și bateria alimentează singură iluminatul vagonului. La punerea în mișcare a vagonului, cînd generatorul ajung la tensiunea de 2,2 V/element, întreruptorul I_1 închide automat circuitul, dinamul alimentează din nou iluminatul și încarcă în același timp bateria. În cazul cînd bateria este mult descărcată și cere un curent de încărcare periculos pentru dinam, bobina *b* micșorează tensiunea.

Rezistența R_2 completează reglajul. Cînd automatul I_1 este în poziția din figură, alimentarea consumatorilor de curent este asigurată de dinam. Reglarea tensiunii de iluminat rezultă prin acțiunea unui electromagnet separat a cărui bobină este conectată în derivație pe circuit. Reostatul R_2 este scurtcircuitat la închiderea automatului I_1, cînd alimentarea consumatorilor este asigurată numai de baterie.

În figura 5.10 este reprezentat un alt dispozitiv (sistem GEZ) de reglaj al acumulatoarelor pentru iluminatul trenurilor. Rezistența fixă R_2 reduce tensiunea de încărcare a bateriei de acumulatoare la valoarea admisă de corpurile de iluminat. Bobina *a* reglează tensiunea generatorului căutînd să o mențină constantă. Curentul debitat de dinam străbate rezistența fixă R_3 pe circuitul de iluminat și rezistența fixă R_4 pe circuitul de încărcare a bateriei. Rezistența R_4 este termosensibilă, are valoare mare la temperatură ridicată și nu permite trecerea unui curent de încărcare periculos. Cînd curentul de încărcare a bateriei este mai mare decît curentul de alimentare a iluminatului vagonului, efectul bobinei este de a micșora tensiunea generatorului și a-l feri astfel de supraîncărcare; curentul în bobină este de sens invers cînd predomină valoarea curentului de iluminat, iar efectul bobinei este de a ridica tensiunea generatorului cu scopul de a mări curentul de încărcare a bateriei. Rezistența R_2 nu permite, așa cum s-a arătat, o depășire neadmisibilă a tensiunii de iluminat. Bobina *c* micșorează tensiunea generatorului la închiderea circuitului de iluminat. Comutatorul I_1 scoate generatorul din circuit la oprirea vagonului.

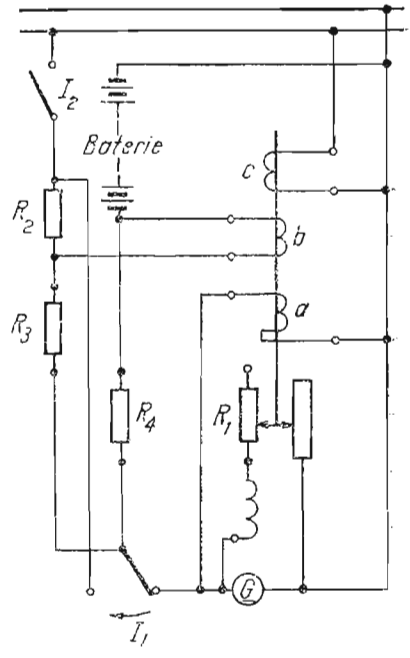


Fig. 5.10. Dispozitiv de încărcare-reglare pentru iluminatul trenurilor (sistem GEZ)

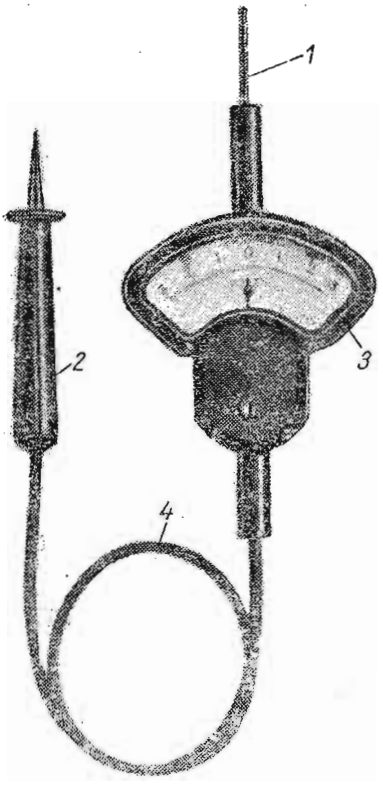


Fig. 5.11. Voltmetru portabil de curent continuu:
1 — tijă de cadmiu; *2* — tijă pentru al doilea contact; *3* — cadran cu zero median; *4* — cablu flexibil.

În exploatarea bateriilor mari, tablourile centralizate grupează toată aparatura necesară pentru a pune în evidență starea bateriei în orice moment al exploatării. În afară de această aparatură, personalul de întreținere și control are nevoie de o aparatură specifică, cu care este în măsură să depisteze și să prevină defecte, uneori cu urmări deosebit de grave.

Voltmetru: aparat mic, portabil, cu cabluri flexibile, rezistente la agresivitatea electroliților, clasă de precizie 0,5—1. Scala (0—3) V sau (3—0—3) V este suficientă pentru măsurarea tensiunii fiecărui element (acid sau alcalin). Cutia voltmetrului, etanșă, trebuie să fie mecanic rezistentă la impact, iar chimic la acțiunea electroliților (v. fig. 5.11).

În afară de tensiune, cu voltmetrul se măsoară potențialul de electrod, cu ajutorul unui electrod auxiliar. Potențialul de electrod indică, pentru fiecare element, care este grupul de plăci neformat sau incomplet format.

Electrodul auxiliar, în majoritatea cazurilor, este un electrod tijă, din cadmiu. Tija de cadmiu introdusă într-un înveliș de material plastic perforat ca să se evite atingerea directă cu plăcile electrod, este în contact cu electrolitul prin locașul ventilului de umplere cu electrolit. Voltmetrul, legat cu unul din fire de acest electrod auxiliar, iar cu celălalt fir, succesiv, cu polii elementului (v. fig. 5.12).

Fie V_+, potențialul electrozilor pozitivi și V_-, al celor negativi, rezultă: $U = V_+ - (V_-)$. Măsurarea potențialelor cu electrodul auxiliar nu se poate efectua la elementele în construcție etanșă, după cum nu se poate aprecia (la acumulatoarele acide) starea de încărcare nici cu ajutorul densității electrolitului. În acest caz, valoarea tensiunii la borne, acestea fiind legate direct pe o rezistență de valoare dată (în raport cu capacitatea acumulatorului) este un indicator de stare de încărcare.

Voltmetrul cu rezistență (v. fig. 5.13) este un aparat construit în acest scop, iar rezistența are o valoare corespunzătoare capacității elementelor.

Indicațiile voltmetrului, respectiv deviația acului sînt proporționale cu starea de încărcare.

Ampermetrul este un aparat de tablou și măsoară intensitatea curentului care trece prin toate elementele acumulatorului cînd acesta debitează pe o rezistență sarcină de valoare dată, sau cînd acesta se încarcă într-un anumit regim.

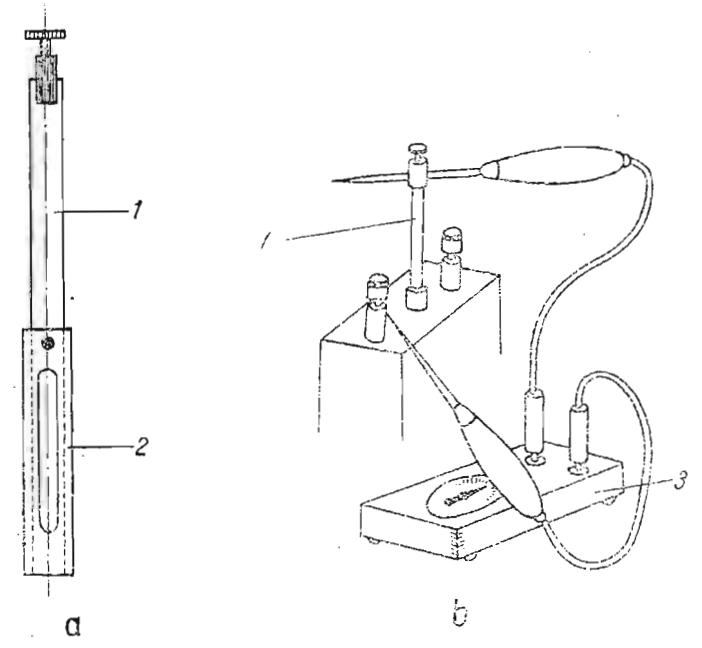


Fig. 5.12. Măsurarea potențialelor de electrod:
a — electrod auxiliar de cadmiu; *b* — modul de măsurare;
1 — electrod tijă de cadmiu; *2* — teacă perforată din material plastic sau ebonită; *3* — voltmetru portabil.

În cadrul exploatării, și mai ales în atelierele de reparații se folosesc ampermetre portabile cu șunturi, de valoare adecvată mărimii acumulatoarelor, respectiv a curenților de testare (vezi fig. 5.14).

Contorul electrolitic STIA pentru măsurarea capacității la descărcare (fig. 5.15) este un instrument care la partea superioară are un recipient de sticlă despărțit printr-o diafragmă poroasă *d* de tubul de sticlă sudat în partea inferioară. Doi electrozi *e* se găsesc deasupra și dedesubtul diafragmei. Recipientul și tubul conțin o soluție de sare de mercur. Deasupra diafragmei se toarnă mercur. La trecerea curentului, mercurul este transportat prin diafragmă datorită electrolizei și se scurge în tubul de sticlă. Cantitatea de

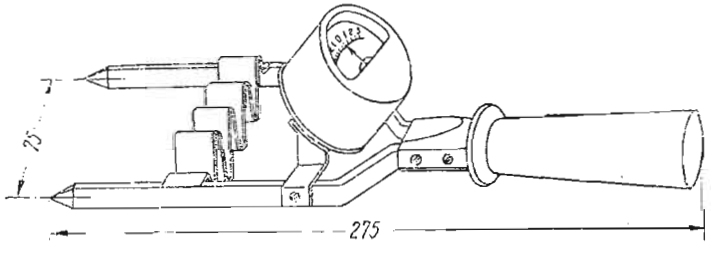


Fig. 5.13. Voltmetru cu rezistență-sarcină pentru evaluarea stării de încărcare.

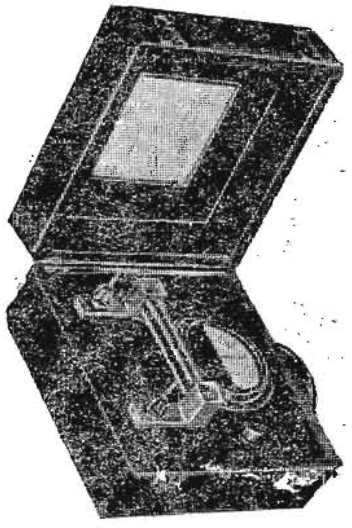


Fig. 5.14. Ampermetru portabil cu șunt pentru măsurarea curenților de demaraj.

mercur este proporțională cu cantitatea de electricitate trecută prin instrument și se măsoară pe un cadran gradat în amper-ore. Pentru a fi pus la zero, la începerea descărcării, instrumentul se răstoarnă și mercurul din tub trece printr-un orificiu deasupra diafragmei.

Contorul electromagnetic cu mercur Sangamo înregistrează capacitatea măsurată în amper-ore, atît la descărcare, cît și la încărcare, cu ajutorul unui mic electromotor. Viteza de rotație este proporțională cu curentul și sensul depinde de sensul curentului. Instrumentul revine la zero dacă numărul de amper-ore la încărcare este egal cu cel la descărcare plus numărul de amper-ore necesar acoperirii pierderilor. Acest instrument este prevăzut adesea cu contacte auxiliare care pot comanda *întreruperea descărcării la o anumită* valoare.

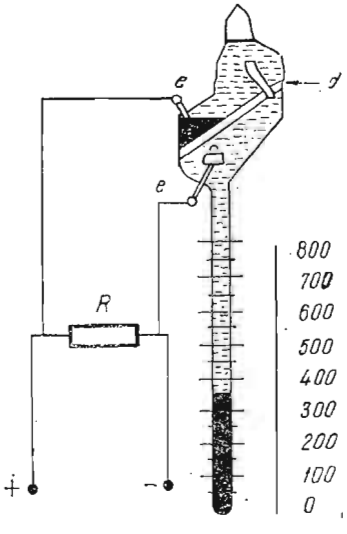


Fig. 5.1.5. Contor electrolitic pentru evaluarea capacităților la descărcare.

Indicatorul de descărcare tip Witte construit de AFA (fig. 5.16) se prezintă ca un voltmetru căruia i s-a adăugat o rezistență adițională (fig. 5.17) sau ca un ampermetru cu șuntul său r, aparat căruia i s-a mai adăugat rezistență r_2. Bobinele instrumentului sînt străbătute deci de doi curenți: i_1 al voltmetrului conectat în paralel cu bateria de acumulatoare și consumatorii de energie, i_2, al ampermetrului în serie pe circuit prin șuntul r. Curentul i_1 capătă valori proporționale tensiunii la bornele bateriei $E-rI$, iar curentul i_2 are valori proporționale cu curentul I, adică $i \approx r\,IC$, unde $C = rI$. Instrumentul măsoară astfel două valori de curenți. Variind cu ajutorul cursorului rezistența r_3 pentru a determina satis-

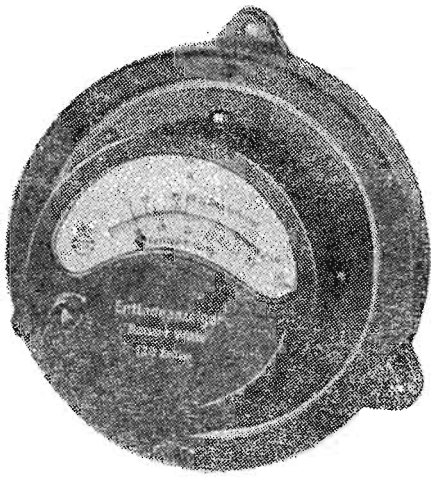


Fig. 5.16. Indicator al stării de descărcare (tip Witte).

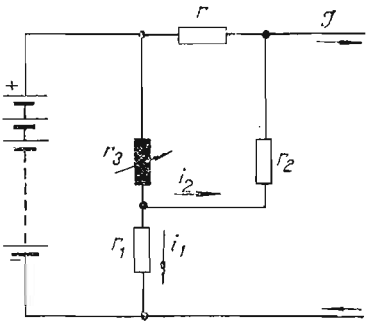


Fig. 5.17. Schema funcțională a indicatorului de descărcare.

facerea egalității $rC = R$, se obțin indicații independente de curentul I debitat de baterie și este posibil să se treacă pe scara instrumentului valorile stării de descărcare, în procente: 75%, 50%, 20%. La indicația O bateria trebuie încărcată.

Densimetrul este folosit la măsurarea densității electrolitului în care este cufundat (fig. 5.18). Densimetrul este introdus într-o pipetă de sticlă cu ajutorul căreia se scoate electrolit din elementul supus măsurării. Tubul de sticlă permite extragerea lichidului, chiar dacă nivelul lui este scăzut.

Măsurătorile făcute cu densimetre mici gradate pentru toate valorile densității unui electrolit, de pildă 1,10—1,30, cu puține subdiviziuni, sînt lipsite de exactitate. La exploatarea bateriilor mari sînt necesare două densimetre gradate, unul pentru valorile din timpul descărcării și altul pentru încărcare.

Poziția corectă de citire a valorii indicate de densimetru este arătată în figura 5.19.

Măsurătorile de precizie ale densității sînt efectuate cu densimetre cu scară lungă cu multe subdiviziuni, în eprubetă cu picior. Electrolitul este scos din element cu o pipetă cu pară de cauciuc.

Eroarea unui densimetru nu trebuie să depășească jumătate din gradația lui cea mai mică.

Densitatea și temperatura electrolitului se măsoară concomitent pentru a putea face corecția necesară.

Termometrul, cu mercur sau cu alcool, gradat în grade centesimale, are forma corespunzătoare utilizării. El trebuie să poată fi introdus și în elementele de capacitate mică. Valoarea temperaturii se poate citi după (15—20) s de la introducerea termometrului în electrolit.

Temperatura pieselor metalice (legături, poli etc.) se măsoară așezînd termometrul vertical în contact cu piesa. Se înfășoară rezervorul termometrului cu foiță de staniol pentru a intensifica cedarea de căldură de la piesă la termometru.

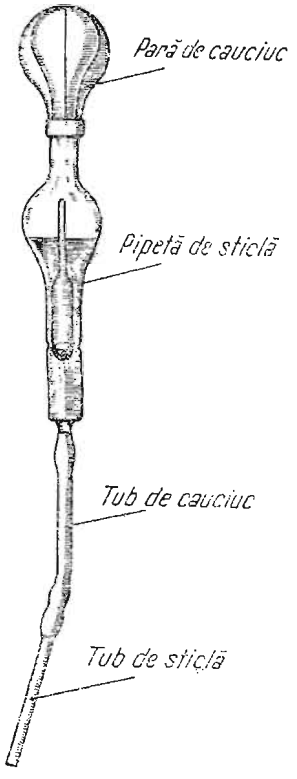


Fig. 5.18. Densimetrul cu pară pentru extragerea și determinarea densității electrolitului din element.

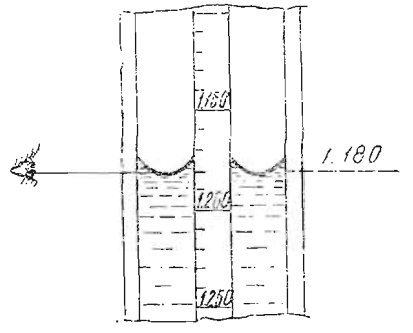


Fig. 5.19. Citirea corectă a densimetrului.

Ceasornicul, folosit la măsurarea duratei unei operații sau la înregistrarea succesiunii unor operații, este de construcție chișnuită, de preferință antimagnetic și protejat contra acțiunii acidului sulfuric.

5.2.2. ÎNCĂRCĂRI DE PUNERE ÎN FUNCȚIUNE

Acumulatoare acide cu plumb

Punerea în funcțiune constă în umplerea elementelor cu acid sulfuric diluat la densitatea prescrisă și încărcarea lor. Se scot dopurile și se îndepărtează rondelele (de carton sau alt material) așezate pentru închiderea etanșă a elementelor. Turnarea acidului în element se face încet, cu scopul de a evita bulele de aer și ridicarea temperaturii, totuși în așa fel încît umplerea unei baterii cu multe elemente să fie realizată în scurt timp, altfel electrolitul sulfatînd plăcile, se produc diferențe apreciabile de stare între primele și ultimele elemente ale bateriei. Se lasă apoi elementul în repaus (4—6) h

pentru ca plăcile să se îmbibe cu acid și se corectează după aceea nivelul electrolitului. Nivelul normal este indicat de constructorul bateriei. El trebuie să fie, de exemplu, cu (15—30) mm deasupra membranelor separatoare.

Urmează încărcarea după indicațiile constructorului bateriei. Încărcarea, totdeauna cu curent constant cu pauze, este menținută riguros continuă între pauze, deoarece autodescărcarea este mai mare în prima perioadă a punerii în funcțiune, astfel încît oprirea accidentală compromite eficacitatea încărcării. Încărcarea trebuie controlată. Datele, măsurătorile și observațiile înregistrate cu acest prilej, constituie un document important pentru exploatare.

Încărcarea trebuie întreruptă dacă temperatura unui element a ajuns la 40°C. Avînd în vedere însă importanța deosebită a continuității încărcării, este necesar să se aplice toate măsurile de împiedicare a ridicării temperaturii: acidul sulfuric de umplere să nu fie cald, locul încărcării să fie răcoros sau ventilat, acolo unde este posibil, bateriile se vor așeza într-un recipient cu circulație de apă.

La terminarea punerii în funcțiune tensiunile elementelor bateriei, măsurate sub curentul de încărcare prescris, nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 0,1 V.

După terminarea încărcării, electrolitul trebuie să aibă aceeași densitate și același nivel în toate elementele bateriei. Electrolitul se completează cu apă distilată sau cu acid sulfuric de aceeași concentrație cu acidul de umplere, în vederea refacerii nivelului normal, dar mai ales pentru omogenizarea densității. Dacă este nevoie, se scoate o cantitate de electrolit din vas și se înlocuiește cu apă distilată sau acid, după caz (densitate mare respectiv prea mică).

Încărcarea de punere în funcțiune este specifică tipului de acumulator.

a) **Acumulatoarele auto.** Acestea se livrează în trei variante tehnologice: uscat-descărcate (UD), uscat încărcate (UI) și încărcate cu electrolit (IE) sau formate-bloc.

Acumulatoarele uscat-descărcate se umplu cu electrolit de densitate 1,26 g/cm³ (măsurată la 30°C), a cărui temperatură trebuie să fie cuprinsă între 10 și 25°C. Nivelul de umplere (10—15) mm deasupra separatoarelor. După un repaus de 3—4 h se completează nivelul cu același electrolit. Încărcarea se face cu un curent $I_1 = \frac{1}{10} C_{20}$ pînă ce tensiunea ajunge la 2,4 V/element. Se reduce curentul la $I_2 = \frac{1}{20} C_{20}$ și se menține constant pînă la sfîrșitul încărcării. Durata de încărcare (35—40) h, dacă se efectuează cu redresoare clasice. Sfîrșitul încărcării se precizează astfel: tensiunea de (2,6—2,75) V/element și densitatea electrolitului de 1,28 ± ± 0,005 g/cm³ rămîn constante (3—4) h consecutive.

Menționăm că, pentru acumulatoarele care lucrează în climat tropical densitatea electrolitului de umplere este 1,22 g/cm³, iar densitatea de sfîrșit de încărcare 1,24 g/cm³.

Acumulatoarele uscat-încărcate se pun în funcțiune astfel: se umple cu electrolit avînd densitatea 1,28 g/cm³ (pentru tropice 1,24, măsurată la 30°C), pînă la (10—15) mm deasupra separatoarelor. Se lasă în repaus (2—3) h și se completează nivelul, dacă este cazul, cu electrolit de aceeași densitate. Dacă bateria are mai puțin de 6 luni de la fabricație și se pune pe un vehicul care intră în funcțiune într-un interval mai scurt de 12 h și parcurge distanțe suficient de mari ca bateria să poată fi încărcată de dinamul mașinii, nu mai este nevoie de nici o încărcare prealabilă.

Dacă bateria are (6—24) luni de la data fabricației, ori a stat în repaus mai mult de 12 h după umplerea cu electrolit, se încarcă cu un curent:

$I_2 = \frac{1}{20} C_{20}$ pînă ce tensiunea ajunge la (2,5—2,75) V/element și rămîne constantă timp de 2 h.

Dacă bateria are mai mult de 24 luni de la data fabricației, se consideră uscat-descărcată și se procedează în consecință.

Subliniem că toate operațiile de încărcare se fac cu dopurile deșurubate.

Egalizarea electrolitului se face, în toate cazurile, cu apă distilată, dacă densitatea depășește valoarea prescrisă și cu acid de 1,4 g/cm³, dacă valoarea este mai mică. Completările de nivel, în timpul încărcării sau în timpul exploatării bateriei se fac numai cu apă distilată (sau deionizată).

Acumulatoarele încărcate, cu electrolit (sau formate-bloc) dacă au stat în repaus, după formare pînă la punerea pe vehicul, mai mult de 10 zile se supun unei încărcări de completare

$I = \frac{1}{20} C_{20}$ pînă la tensiunea de (2,6—2,75) V/element, respectiv (15,6—16,5) V pe bateria cu 6 elemente și rămîne constantă (2—3) h consecutive.

b) **Acumulatoarele de tracțiune** se livrează în două variante: uscat-descărcate și uscat-încărcate.

Acumulatoarele uscat-descărcate se încarcă, pentru punerea în funcțiune, cu elementele înseriate provizoriu, distanțate între ele și plasate în încăperi bine ventilate. Dacă elementele sînt de capacități mari, sau asamblate în vase din material plastic, se recomandă ca punere în funcțiune să se facă în cuve cu apă curentă, cu nivelul pînă la 2/ 3 din înălțimea elementelor respective.

Densitatea electrolitului de umplere (la 30°C) este 1,24 ± 0,005 g/cm³ iar nivelul în element să depășească cu (15—30) mm marginea superioară a membranelor separatoare (la elementele cu mare rezervă de electrolit înălțimea este mai mare și specificată de producător).

La umplere, temperatura electrolitului să nu depășească 15°C, iar după un repaus de (2—4) h, dacă se constată scăderi de nivel se adaugă electrolit de aceeași greutate specifică (1,24 g/cm³).

Bornele terminale ale bateriei se leagă cu bornele de aceeași polaritate ale sursei, iar tensiunea continuă a sursei de încărcare trebuie să fie un multiplu al tensiunii de fine de încărcare al elementelor ($n \cdot 2{,}75$ V, în care n este numărul de elemente înseriate).

Curentul de început de încărcare are valoarea 0,06 C_5, iar timpul de încărcare, sub acest curent, este de 60 ore. Se face apoi o descărcare, cu același curent, pînă ce tensiunea atinge valoarea de 1,75 V/element (12—16 h). Urmează o încărcare cu $I = 0{,}2\ C_5$, pînă la tensiunea de 2,4 V/element (4—6 h), după care se reduce valoarea curentului de încărcare la $I = 0{,}04\ C_5$ pînă la tensiunea (2,6—2,75) V/element (12—16 h). Dacă tensiunea pe element și densitatea finală a electrolitului (1,26 ± 0,01) rămîn constante (3—4)h, încărcarea se consideră terminată (densitatea se raportează la 30°C).

În tot timpul încărcării se urmărește temperatura electrolitului din elemente. În cazul în care se depășește, la unul din elemente 40°C, se întrerupe procesul de încărcare pînă ce temperatura scade sub 30°C (2—3 h) și apoi se reia.

După încărcare, la elementele cu densități mai mari de 1,26 + 0,01, se adaugă apă distilată (sau deionizată), iar la cele cu densități mai mici de 1,26—0,01 se adaugă acid de 1,40 pentru egalizare.

Acumulatoarele uscat-încărcate (în special cele cu plăci pozitive tubulare) se pun în funcțiune mai ușor și mai economic: (se desprind rondelele sau benzile de etanșare, se prepară electrolit de 1,26 ± 0,01 g/cm³, la 30°C și după răcirea acestuia pînă la (15—25°C) se umplu elementele pînă la nivelul de (15—30) mm deasupra separatorilor. După un repaus de (2—3) h se reface nivelul (dacă este cazul).

Încărcarea se face cu $I_5 = 0{,}2\ C_5$ [A], pînă ce se atinge tensiunea de 2,4 V/element, apoi se continuă cu $I = 0{,}04\ C_5$[A] pînă la tensiunea finală de (2,6—2,75) V/element. Toată încărcarea durează (6—8 h).

c) **Acumulatoare staționare,** în varianta cu plăci de mare suprafață, livrate în repere, se asamblează și se pun în funcțiune de un personal de profil, după instrucțiunile producătorului. Acumulatoarele staționare cu plăci tubulare sau plăci pozitive pastate (pe suport Pb-Ca) se pun în funcțiune la fel ca acumulatoarele de tracțiune uscat-descărcate sau uscat-încărcate.

Capacitatea de referință, în acest caz este cea de 10 h (C_{10}).

Dacă acumulatoarele staționare (în unitate modul) au fost livrate în stare încărcată, cu electrolit, pînă la punerea lor în funcțiune să nu se depășească durata de 3 luni (pentru cele pe suport Pb-Sb) și maximum 6 luni (pentru cele pe suport Pb-Ca). În acest caz se recomandă

ca prima încărcare să se efectueze la tensiune constantă, la o valoare ce depinde de parametrii redresorului. În tabelul 5.3 s-au înscris durata primei încărcări, la limita de 3 luni după livrare, pentru baterii pe suport Pb-Sb, în funcție de tensiunea pe element și densitatea electrolitului.

Tabelul 5.3

Încărcarea de punere în funcțiune a bateriilor staționare livrate cu electrolit, la maximum 3 luni de la data fabricației

Electrolit de 1,22±0,01 g/cm³		Electrolit de 1,24±0,01 g/cm³	
Tensiunea [V/element]	Durata [h]	Tensiunea [V/element]	Durata [h]
2,40	40	2,40	48
2,35	60	2,35	96
2,30	168	2,30	192
2,25	210	2,35	360
2,20	400	2,20	720

Pentru bateriile staționare pe suport Pb-Ca încărcate cu electrolit se recomandă, în funcție de densitatea electrolitului, o încărcare la o tensiune de funcționare în paralel (floating), conform tabelului 5.4. La această tensiune se atinge o încărcare inițială completă, dacă nu au trecut mai mult de 6 luni de la data fabricației pînă la punerea lor în funcțiune.

Tabelul 5.4

Baterii Pb-Ca. Tensiunea de încărcare pe element

Densitatea electrolitului	Tensiunea de funcționare în paralel	
	minim [V/element]	valori nominale [V/element]
1,210	2,17	2,20—2,25
1,225	2,18	2,22—2,27
1,250	2,20	2,25—2,30
1,275	2,23	2,29—2,34
1,300	2,27	2,33—2,38

La încărcarea acumulatoarelor staționare, cu tensiuni pînă la 2,4 V/element singurul indiciu al unei încărcări depline este densitatea electrolitului. Dacă la nivel constant al electrolitului, densitatea și-a atins valoarea nominală, bateria se consideră încărcată.

Acumulatoare alcaline

Punerea în funcțiune a acumulatoarelor alcaline este diferită de la o fabricație la alta, și în cadrul aceleiași fabricații de la un tip constructiv la altul. De aceea, la punerea în funcțiune trebuie să se respecte cu strictețe instrucțiunile elaborate de producător.

Indicațiile noastre au un caracter general și se aplică în lipsa unor instrucțiuni specifice.

a) **Acumulatoarele Ni-Fe și Ni-Cd, tubulare sau casetate** pot fi livrate în una din variantele: încărcate, cu electrolit și (mai rar) uscat-încărcate sau uscat-descărcate.

Acumulatoarele încărcate, cu electrolit, la punerea în funcțiune se completează cu apă distilată (sau deionizată) pînă la nivelul prescris sau trasat pe cutia elementului și se încarcă (3—5 h), cu $I = 0{,}2C_5$, dacă producătorul nu indică alt regim.

Acumulatoarele uscat-încărcate se umplu cu electrolitul livrat de producător, sau preparat după indicațiile acestuia. După 2 h se completează nivelul, iar după un repaus de 24 h se efectuează o încărcare de completare cu $I = 0{,}2\ C_5$, timp de 7 h.

Neumplerea cu electrolit la producător a acestui tip de acumulator se datorează dificultăților legate de transport. De aceea, la beneficiar, chiar dacă ele nu pot fi utilizate imediat, se recomandă umplerea lor cu electrolitul anexat fiecărui lot, sau preparat conform prescripțiilor. Încărcarea se face imediat sau mai tîrziu, înainte de utilizare, în două etape: timp de 6 h cu $I = 0{,}25\ C_5$, urmată în continuare de o încărcare cu $I = 0{,}125\ C$, tot 6 h.

O descărcare, cu $I = 0{,}2\ C_5$, pînă la 1 V/element în funcție de durată, poate preciza valoarea capacității. Dacă timpul de descărcare este mai mic de 5 h, ciclurile de încărcare-descărcare pot să se repete de 2—3 ori. După ultimul ciclu nu se mai descarcă bateriile și se trec în exploatare.

Acumulatoarele uscat-descărcate pot rămîne în această stare 5—7 luni, după care se face o încărcare de punere în funcțiune astfel: se introduce în fiecare element electrolitul furnizat sau prescris pînă la nivelul marcat. După 2 h se corectează denivelările de electrolit în elemente, iar după 24 h repaus se efectuează următorul ciclu de încărcare:

— încărcare 15 h cu $I = 0{,}2\ C_5$,
— descărcare 5 h cu $I = 0{,}2\ C_5$,
— încărcare 7 h cu $I = 0{,}2\ C_5$,
— descărcare cu $I = 0{,}2\ C_5$ pînă la limita inferioară a tensiunii prescrise (0,9—1,1 V/element).

Dacă valoarca capacității rezultată din această descărcare nu corespunde valorii nominale a elementelor se repetă ciclul de mai sus.

Acumulatoarele încărcate cu electrolit, neutilizate timp de maximum un an, se pun în funcțiune cu electrolitul existent (după ce s-a făcut corecția de nivel) cu ciclul acumulatorului uscat-descărcat.

Dacă timpul de conservare a depășit un an se înlocuiește electrolitul și se procedează la o încărcare după același ciclu.

b) **Acumulatoarele cu plăci sinterizate, cu ventil sau etanșe**, se livrează în stare încărcată, cu electrolit, iar la punerea în funcțiune se efectuează o încărcare normală (factorul de încărcare fiind 1,2—1,4) respectiv: timp de 7 h cu $I = 0{,}2\ C_5$.

În acest caz trebuie respectate instrucțiunile producătorului care limitează tensiunea, curentul și temperatura de încărcare.

c) **Acumulatoarele Ag-Zn** se livrează fie cu electrolit, în stare încărcată (în special cele etanșe) fie în stare uscat-încărcată. Acestea din urmă se umplu cu electrolitul anexat și după un repaus de cîteva ore pot fi utilizate.

Adeseori, pentru tipurile speciale, producătorul recomandă o serie întreagă de operații. În prescripțiile firmei Andyar pentru acumulatoarele Ag-Zn, ultrarapide, se prevede:

— umplerea fiecărui element cu electrolitul din flaconul anexat;
— repaus de 8 zile, în poziția normală de exploatare (în prima zi, pentru o mai bună impreganare, elementele se așază în poziție culcată, timp de 4 h).;
— descărcarea separată, a fiecărui element, pînă la tensiunea de 0,3 V (aproximativ 3 h);
— asamblarea și înserierea elementelor în baterii;
— încărcarea bateriei pînă la tensiunea limită de 2,1 V/element.

Celelalte elemente Ag-Cd, Ni-Zn ș.a. se pun în funcțiune numai după indicațiile și prescripțiile producătorului.

5.2.3. ÎNCĂRCĂRI-DESCĂRCĂRI FUNCȚIONALE

5.2.3.1. Metode de încărcare

Metodele de bază, în încărcarea acumulatoarelor, sînt două: încărcare sub curent constant, respectiv, încărcare sub tensiune constantă. Prin combinarea acestor metode se pot obține încărcări parțiale sub curent constant, combinate cu încărcări sub tensiune constantă, pentru evitarea încălzirii

exagerate a elementelor. S-a impus cu rezultate practice bune încărcarea cu energie constantă, respectiv o încărcare în care produsul IU = constant.

Aceste metode, adaptate tipului de acumulator și variantei constructive, se aplică atît pentru acumulatoarele acide cît și pentru cele alacaline.

a) **Încărcarea sub curent constant**

Cu un curent $I = (1:5)\,C$, sau $I = (1:10)\,C$ sau $I = (1:20)\,C$ (în funcție de tipul de acumulator și regimul corespunzător capacității nominale) se încarcă acumulatorul de la început pînă la sfîrșit (numărul de amper-ore furnizate de sursa de încărcare fiind $1{,}2\,C$ ... $1{,}4\,C$).

Curentul se păstrează constant, variind tensiunile sursei alternative în raport cu impedanța totală a sarcinii, sau dacă acest lucru nu este posibil, variind rezistența unei sarcini tampon plasate între sursă și bateria de acumulatoare. În instalațiile moderne constanța curentului se păstrează prin dispozitive electronice de compensare care sînt și mai economice și mai sigure.

În figura 5.20 s-a ilustrat variația tensiunii în timp pentru un curent I_0 constant, de valoare adecvată regimului nominal de descărcare.

La început, valoarea tensiunii crește repede pînă la $(0{,}95-1)\,U_n$, apoi are o creștere lentă pînă la valoarea $1{,}1\,U_n$, după care urmează un salt rapid spre $(1{,}2-1{,}25)\,U_n$, și apoi se păstrează relativ constantă.

Încărcarea sub curent constant implică o pierdere de energie pe rezistența adițională și riscul unei supraîncărcări în caz de nedecuplare, (manual sau automat) la timp a bateriei de sub încărcare.

O variantă a acestei metode constă în încărcarea cu două sau trei trepte de curent, ajungîndu-se în final la o valoare de curent care nu provoacă supraîncărcări periculoase. Se începe încărcarea cu un multiplu de I_n (unde I_n este curentul nominal).

La atingerea pragului de gazare se reduce curentul la jumătate și se încarcă din nou pînă la tensiunea critică, după care, la ultima treaptă, se înjumătățește din nou intensitatea curentului, valoare care nu provoacă supraîncărcări exagerate.

Figura 5.21 ilustrează o asemenea încărcare.

b) **Încărcarea la tensiune constantă**

Se alege o valoare a tensiunii mai mică sau egală cu tensiunea critică ca degajarea de gaze să fie minimă. Pe măsură ce se încarcă bateria, curentul se reduce asimtotic spre o valoare egală cu cea a curentului de autodescărcare.

La început, cînd acumulatorul este descărcat, curentul fiind exagerat de mare, se limitează la valori acceptabile, fie cu ajutorul unui reglaj electronic în redresor, fie cu o rezistență înseriată cu acumulatorul, în circuitul exterior. În figura 5.22 sînt redate curbele de încărcare cu tensiune constantă și limitare de curent.

Avantajele acestei metode sînt: degajare redusă de gaze, curent de finc de încărcare mic cu supraîncărcări suportabile și temperaturi mai reduse. Pierderile de energie, în rezistența adițională și utilizarea redresorului la o putere medie mai redusă, constitue dezavantaje.

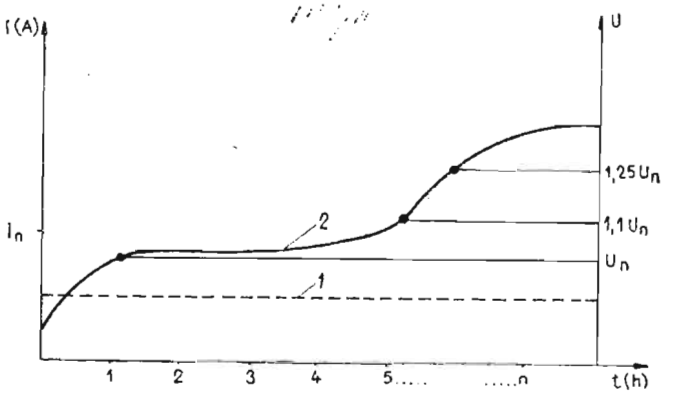


Fig. 5.20. Încărcarea sub curent constant:
1 — curba de curent constant ($I < I_n$); *2* — curba de variație a tensiunii.

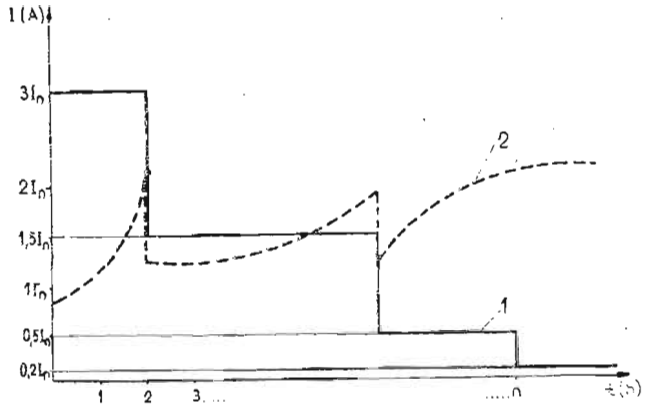


Fig. 5.21. Încărcarea în trepte de curent:
1 — curba de curent; *2* — curba de tensiune.

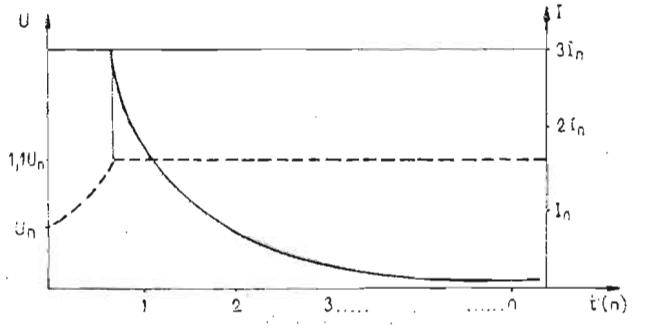


Fig. 5.22. Încărcare sub tensiune constantă cu limitare de curent:
1 — curba curentului de încărcare; *2* — curba de tensiune.

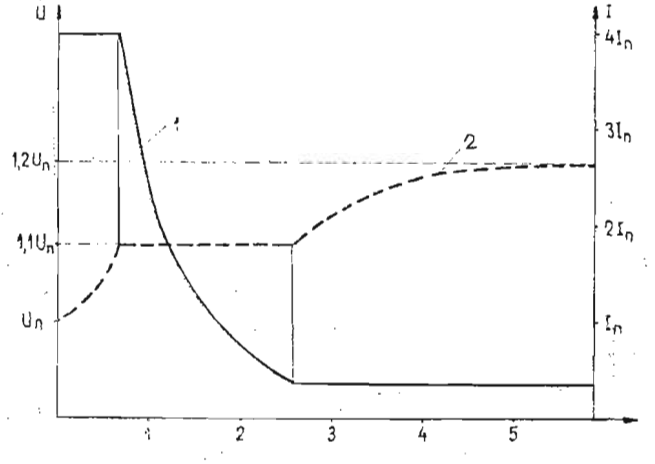


Fig. 5.23. Diagrame de încărcare IUI — constant:
1 — curba de curent; *2* — curba de tensiune.

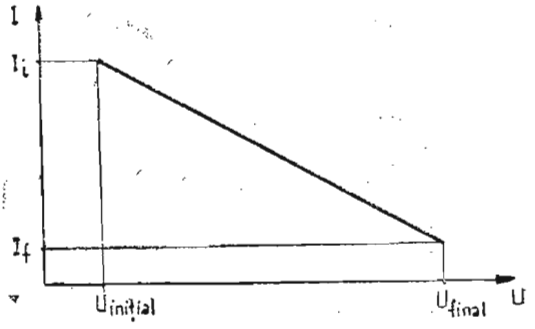


Fig. 5.24. Diagrama $I = f(u)$ sub tensiune și curent linear variabile.

O variantă a metodei o reprezintă încărcarea în două trepte de tensiune. Prima treaptă fiind de valoare mai ridicată se realizează o reducere a duratei de încărcare. Această metodă mai rapidă se folosește în cazurile în care atît instalația cît și acumulatorul suportă curenți de încărcare de valori ridicate.

c) **Încărcarea combinată** curent constant — tensiune constantă — curent constant (IUI), permite o încărcare deplină, controlată, relativ rapidă cu posibilități de depistare a elementelor defecte. Figura 5.23 ilustrează o astfel de metodă.

Tot o încărcare combinată este încărcarea asigurată de redresoare automate, în care variază în timp atît curentul cît și tensiunea: la valori ridicate ale curentului (la începutul încărcării) tensiunea este redusă și pe măsură ce crește tensiunea se reduce intensitatea curentului. Variația curentului în funcție de tensiune se desfășoară după o dreaptă (vezi fig. 5.24).

Aceasta este o metodă mai puțin rapidă însă peste 95% din capacitatea acumulatorului se realizează înainte de a se fi atins tensiunea critică.

5.2.3.2. Procedee de încărcare

Procedeele de încărcare, ca și controlul încărcării, sînt diferite de la o variantă la alta și în special de la un sistem electrochimic la altul.

Procedee specifice acumulatoarelor acide

Încărcarea completă este o încărcare prin care se asigură restituirea integrală a energiei consumate la descărcare, respectiv a cantității de electricitate amplificată cu factorul de încărcare (1,1—1,2). La finele acestei încărcări nici tensiunea nici densitatea electrolitului nu mai cresc 2—3 h consecutive, iar plăcile (atît negativele cît și pozitivele) degajează gaze. Pentru acest gen de încărcare se poate aplica oricare din metodele menționate. Acest procedeu implică însă un timp relativ lung (5—20 h).

Încărcarea rapidă se realizează în timp scurt și cu intensități mari de curent, în situații în care timpul disponibil între două solicitări nu permite o încărcare normală. Ea se face cu scopul de a da unei baterii posibilitatea să acopere necesități suplimentare unei singure capacități (cu două-trei încărcări rapide o baterie de electrocar poate acoperi nevoile de transport a două schimbări de lucru). O încărcare cu 2 I_n—3 I_n, continuată cu o încărcare la tensiune constantă (2,4 V/element) poate da rezultate satisfăcătoare în tracțiunea electrică sau la demararea motorului termic cu un acumulator parțial descărcat.

În figra 5.25 se indică intensitatea curentului de încărcare, în funcție de cantitatea de electricitate furnizată la descărcare, pentru anumite valori ale timpului disponibil.

Încărcarea tampon se aplică bateriilor legate în paralel cu sursa de încărcare, constituind o unitate de siguranță în cazul întreruperilor accidentale de curent. Redresorul fiind legat în paralel cu bateria și cu consumatorii, el furnizează, la tensiune redusă, curentul necesar compensării autodescărcărilor (2,15—2,23 V/element). Dacă se produc întreruperi de curent sau dacă

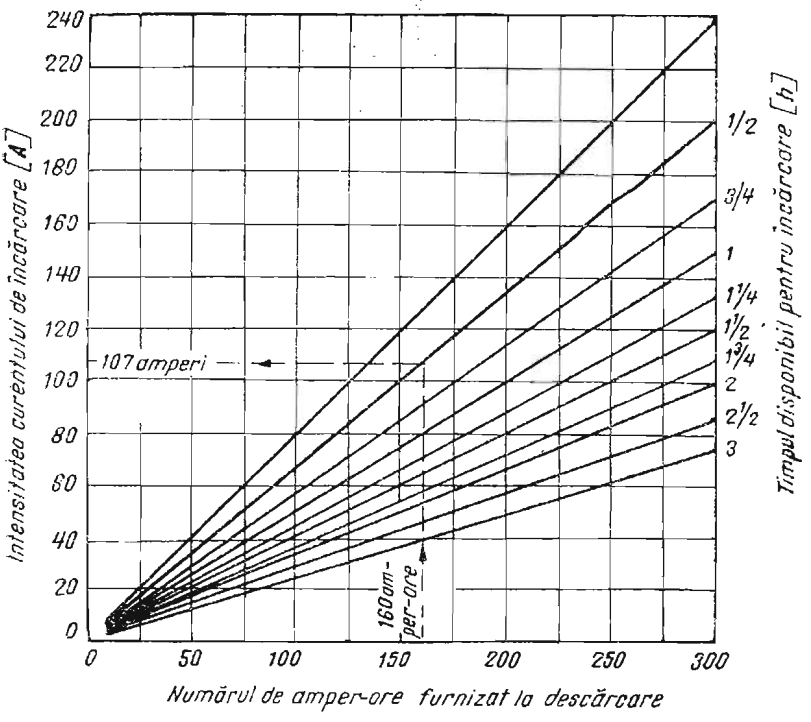


Fig. 5.25. Diagramă de evaluare a numărului de amper-ore furnizate la descărcare și a curentului de completare la încărcare rapidă.

solicitările sînt mari și angajează și bateria, la tensiunea de 2,10 V/element, un releu conectează automat o treaptă superioară de tensiune (2,33 V/element) și astfel redresorul acoperă tot consumul, încarcă și bateria și în final se revine la tensiunea redusă de 2,23 V/element.

Încărcarea de egalizare se aplică la bateriile la care se constată, după anumite perioade de exploatare, stări de încărcare diferite între elementele componente. Și bateriile exploatate în tampon, cu descărcări profunde, sau cele cu solicitări reduse se supun periodic unor încărcări de egalizare.

Încărcarea de egalizare se poate efectua sub tensiune constantă sau curent constant, după prescripțiile producătorului. Dacă nu sînt indicații speciale, încărcarea se poate face cu 0,2 I_n, pînă se constată stări de încărcare egală la toate elementele dar se oprește cînd se constată că tensiunea pe element și densitatea rămîn constante (2—3)h consecutive.

Încărcarea de egalizare cu 0,1 I_n se poate face continuu timp de 48 h, dacă temperatura nu depășește limitele admise.

Încărcarea permanentă de conservare. O baterie de acumulatoare scoasă din funcțiune pentru o perioadă mai lungă de timp (0,5—1 an) se încarcă permanent de la un redresor mic, asigurînd o tensiune de (2,15—2,18) V/element. În stare încărcată, la această tensiune curenții sînt reduși (0,002—0,003 I_n). Dar la curenți permanenți, de valoare mică, apar coroziuni la interfață grătar-masă activă. Ca să se prevină acest neajuns, mai ales la acumulatoarele cu plăci pastate, se fac încărcări intermitente: încărcare-pauză, repetate ciclic pînă la epuizarea perioadei de conservare. Intensitatea curentului în acest caz este mai mare, în așa fel ca media:

$$\frac{I_{inc}t_{inc} + I_{pauză}t_{pauză}}{t_{inc} + t_{pauză}} = I_{permanent\ prescris}.$$

Dacă se ia $t_{pauză} = 9\ t_{inc}$ și se consideră $I_{pauză} = 0$, relația devine:

$$\frac{I_{inc} t_{inc}}{10\ t_{inc}} = I_{permanent\ prescris}, \text{ sau:}$$

$$I_{inc} = 10\ I_{permanent\ prescris}.$$

La acest ordin de mărime al curentului de încărcare coroziunile de interfață sînt mult reduse.

Încărcarea în paralel se efectuează în cazul în care tensiunea sursei nu poate face față tensiunii elementelor înseriate, iar curentul nominal al sursei depășește de n ori curentul de încărcare.

În acest caz se grupează elementele în n șiruri cu un număr de elemente adecvat tensiunii sursei. Elementele se încarcă simultan, în șiruri paralele.

Procedeul nu se recomandă dacă acumulatoarele înseriate nu au aproximativ aceeași stare, respectiv aceeași rezistență internă. Șirurile cu rezistență mică se vor supraîncărca în detrimentul celorlalte care rămîn neîncărcate.

Dacă fiecare șir are legată, în serie cu el, o rezistență variabilă, de curent corespunzător și un ampermetru (reglîndu-se în așa fel rezistența adițională ca valoarea curentului de încărcare să fie aceeași) încărcarea se poate face, controlat, în bune condiții.

În cazul în care se încarcă în paralel acumulatoare de capacități și stări diferite, se înseriază acumulatoarele de aceeași capacitate și respectiv de aceeași stare, în șiruri de tensiune egală, (corespunzătoare tensiunii sursei). Metoda de încărcare cea mai indicată este metoda combinată: curent constant — tensiune constantă. Curentul constant, de la început, se distribuie în seriile de acumulatoare cuplate la sursă în raport de capacitate și stare, respectiv în raport de rezistența electrică însumată a fiecărui șir. Cînd tensiunea ajunge la valoarea de (2,4—2,45) V/element se continuă încărcarea la tensiune constantă.

Această încărcare se aplică în special la atelierele de reparații, cînd cu un singur redresor de putere ridicată se pot încărca simultan șiruri de acumulatoare de diferite capacități.

Procedee de încărcare pentru acumulatoarele alcaline Ni-Cd și Ni-Fe

Capacitatea acumulatoarelor alcaline se raportează la regimul de descărcare de 5 h. De aceea ele prezintă procedee de încărcare similare, în special la cuplurile Ni-Cd și Ni-Fe.

Încărcarea normală se efectuează sub curent constant. Curentul de încărcare I_5 timpul de încărcare 7 h, respectiv un factor de încărcare 1,4. Se precizează că elementele Ni-Fe nu se încarcă cu intensități de curent inferioare lui I_5. Acumulatoarele Ni-Cd, nu prezintă acest inconvenient, ele se pot încărca și cu curenți mai mici, prelungindu-se corespunzător timpul: pentru I_{10} (respectiv $I_5 : 2$) încărcarea se efectuează în 14 h.

Pentru acumulatoarele cu rezistență internă mică, timpul de încărcare se poate reduce prin aplicarea încărcării în trepte de curent. Curentul inițial poate avea valoarea $2I_5 \ldots 4\ I_5$ [timp de 1,5—2)h], se continuă apoi cu $I_5 \ldots 1{,}5\ I_5$ (timp de 90 minute) și în final cu $0{,}5\ I_5$, dar numai pentru acumulatoarele Ni-Cd, (timp de 90 minute). În acest fel în 5 h acumulatorul este complet încărcat.

Controlul încărcării nu se poate face prin densitatea electrolitului, acesta nemodificîndu-se semnificativ cu starea de încărcare. Dacă la treapta finală de curent constant tensiunea nu mai variază timp de (0,5—1) h, acumulatorul se poate considera încărcat. Cel mai bun control însă constă în înregistrarea numărului de Ah, ținînd cont și de factorul de încărcare (1,2...1,4)h.

Încărcarea normală, cu tensiune constantă [(1,55—1,65) V pentru elementele Ni-Cd și (1,65—1,75) V pentru elementele Ni-Fe] se poate face în aproximativ 7 h, dar în acest caz nu se mai poate controla eficient starea de încărcare.

Încărcarea rapidă se efectuează în general pentru elementele de tracțiune, pentru prelungirea perioadei de activitate. Încărcarea rapidă se efectuează în trepte de curent, în următoarea succesiune:

$5\ I_5$	5 min
$4\ I_5$	15 min
$3\ I_5$	30 min
$2\ I_5$	60 min.

Se verifică în acest interval ca temperatura elementelor să nu depășească 45°C.

Încărcarea tampon și încărcarea permanentă se aplică numai elementelor Ni-Cd. Tensiunea recomandată este de (1,38—1,40) V/element. Sub această valoare a tensiunii curentul de compensare a autodescărcării este foarte mic, de ordinul a 0,04% din C_5.

Autodescărcarea fiind redusă, la acumulatoarele Ni-Cd, încărcarea permanentă de conservare s-a înlocuit cu o încărcare normală, care se repetă periodic, la un interval de aproximativ 6 luni.

Încărcarea de egalizare. În cazul unor solicitări neregulate, urmate de încărcări incomplete, se impune omogenizarea elementelor unei baterii. O încărcare de 15 h cu I_5 reface masa activă și uniformizează capacitățile elementelor componente.

Încărcarea elementelor etanșe se efectuează numai în regim de curent constant (încărcarea sub tensiune constantă fiind contraindicată).

Încărcarea normală se poate efectua cu 0,1 C, timp de 14 h sau cu 0,2C, timp de 7 h. Încărcarea cu 0,1 C se poate aplica oricărui element etanș, indiferent de starea de încărcare, dar încărcarea cu 0,2 C numai elementelor descărcate. De aceea, dacă nu se cunoaște starea de încărcare, ori se efectuează o încărcare cu 0,1 C timp de 14 h, ori se descarcă mai întîi elementul respectiv cu $I = C_5$ pînă la tensiunea de 1 V, după care se efectuează o încărcare cu 0,2 C timp de 7 h.

Încărcarea rapidă și ultrarapidă

În cazuri extreme se pot efectua încărcări rapide și ultrarapide.

— Încărcarea cu $I = 1$ C, — timp de 50 minute se consideră o încărcare rapidă care restituie aproximativ 80% din capacitate.

Încărcarea cu $I = 10$ C sau $I = 20$ C se consideră ultrarapidă și trebuie limitată la 5—7 secunde.

Încărcarea lentă și încărcare de întreținere. Cînd trebuie încărcat complet un acumulator etanș și nu i se cunoaște starea de încărcare, am arătat că se face o descărcare cu $I = 1$ C_5 [A], pînă la tensiunea de 1 V/element, după care urmează o încărcare normală. Se poate trece însă la încărcare (fără o descărcare prealabilă) printr-un procedeu de încărcare lentă: încărcare sub curent constant, cu $I = 0{,}02$ C. La această valoare de curent acumulatorul poate fi lăsat, fără pericol de supraîncărcare, un timp indefinit.

Încărcarea de întreținere are drept scop păstrarea permanentă a unei baterii în stare încărcată, ca să poată interveni prompt și eficient în caz de nevoie. Curentul de încărcare trebuie să compenseze pierderile prin autodescărcare și are valori reduse: $I = 0{,}001$ $C - 0{,}005$ C [A].

Procedee de încărcare pentru acumulatoarele alcaline Ag-Zn; Ag-Cd și Ni-Zn

Încărcarea acumulatoarelor cu electrozi de argint, mai ales pentru produsele cu destinație specială (aviație, sonde spațiale, aparatură electronică ș.a.) se face după prescripțiile producătorului pentru fiecare regim funcțional în parte.

Dacă lipsesc astfel de instrucțiuni, pentru evitarea unor erori, se pot avea în vedere următoarele:

a) **Încărcarea acumulatoarelor Ag-Zn** se poate face în regim de curent constant, în trepte de curent constant sau cu tensiune constantă. Pentru elementele în construcție etanșă se recomandă (dacă instrucțiunile producătorului nu o cer) evitarea încărcării cu tensiune constantă.

Pentru elementele rapide curentul de încărcare recomandat este: $I = (0{,}1-0{,}2)$ C [A].

Pentru regimurile lente, valoarea lui se cuprinde în intervalul $(0{,}05-0{,}1)$ C [A].

Acumulatorul, încărcat cu intensitățile de curent recomandate, se consideră complet încărcat cînd tensiunea pe element atinge și rămîne constantă la valoarea (2,0—2,10) V/element.

Figura 5.26 indică o curbă tipică de încărcare sub curent constant, la temperatura ambiantă.

Peste 2,1 V/element degajarea de gaze ridică presiunea interioară și poate duce la degradarea elementelor.

Cînd nu se cunoaște varianta constructivă (regim rapid sau regim lent) o încărcare $I = (0{,}05-0{,}1)$ C_5 [A] timp de (10—20) h se poate face fără nici un risc.

Încărcări rapide se pot aplica elementelor construite pentru regimuri rapide cu $I = 2$ C_5[A], asigurînd (60—70)% din capacitate într-un timp de (0,5—1) h, iar după (2—3) h de încărcare (90—95)%.

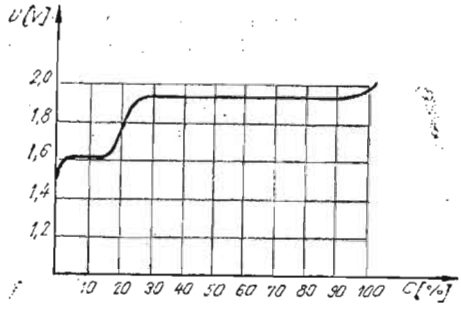


Fig. 5.26. Diagrama de încărcare a acumulatoarelor Ag-Zn sub curent constant, I_{10}, la temperatura ambiantă (20—25°C).

Elementele pentru regimuri joase nu se vor încărca însă cu valori mai mari de $I = 0{,}2\ C_5$ [A].

Încărcarea sub tensiune constantă se poate aplica, fie cu un singur prag de tensiune ($U_0 = 2{,}00$ V/element) în care caz, la începutul încărcării se introduce în circuit o rezistență adițională care limitează curenții la valori suportabile de toate componentele circuitului de încărcare.

Această rezistență adițională nu mai este necesară dacă încărcarea se face în trepte de tensiune:

— 1,7 V/element, pentru prima treime de capacitate;
— 2,0 V/element, pînă la 90% din capacitate,
— 2,1 V/element pînă la încărcarea completă.

b) **Încărcarea acumulatoarelor Ag-Cd**

În mod curent aceste acumulatoare se încarcă sub curent constant. Figura 5.27 ilustrează o astfel de încărcare.

Primul palier, între 1,15 și 1,20 V/element corespunde reacției de oxidare a argintului metalic în Ag_2O; al doilea palier reprezintă trecerea de la Ag_2O la Ag_2O_2, între 1,4 și 1,5 V/element. Ca să se evite degajările abundente de gaze se recomandă întreruperea încărcării cînd tensiunea ajunge la (1,55—1,6) V/element.

Curentul de încărcare recomandat este $I = 0{,}1\ C_5$ [A].

Încărcări sub tensiune constantă, de 1,6 V/element se pot efectua în situații speciale cu înserierea unei rezistențe adiționale, la începutul încărcării.

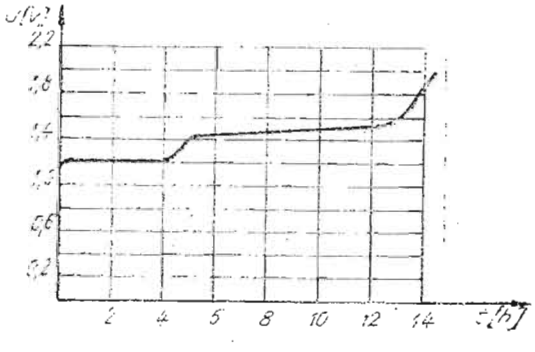
c) **Încărcarea elementelor Ni-Zn** se poate face în regim de curent constant sau în regim de tensiune constantă.

În regim de curent constant, se pot efectua încărcări lente cu $0{,}1\ C_5$, cu limitarea tensiunii la 2,1 V/element. La valori mai ridicate iau naștere dendrite, se pot străpunge membranele separatoare și genera scurtcircuite. Încărcarea durează (11—12) h.

În regimuri mai rapide, încărcarea se poate face cu $I = 0{,}4\ C_5$ [A] în (2,5—3) h, cu limitarea tensiunii la 2,1 V/element.

Încărcarea sub tensiune constantă se poate efectua cu un singur palier de tensiune (2,1 V/element), introducînd în serie o rezistență adițională, pentru limitarea curenților prea mari cînd acumulatorul este descărcat.

Fig 5.27. Curba de încărcare cu I_{10}, pentru elemente Ag-Cd (la 20—25°C).



încărcarea cu două praguri de tensiune: 1,9 V/element, pentru o încărcare de 40% din capacitate, 2,1 V/element pînă în final la încărcare completă (110% din capacitate). Se poate efectua fără rezistență adițională.

d) **Pentru celelalte tipuri, neconvenționale, de acumulatoare alcaline** încărcarea se face respectînd cu stricteţe instrucțiunile producătorului, întrucît n-au fost încă experimentate și nu s-au putut preciza metode și procedee.

5.2.3.3. Descărcarea acumulatoarelor

Acumulatoare acide cu plumb

Descărcarea completă se efectuează frecvent și ciclic la acumulatoarele destinate tracțiuni electrice. O baterie de tracțiune de capacitate C_5, descărcată cu I_5 își epuizează complet încărcarea în 5 h. Dacă nu se folosește aparatură de control, tensiunea limită prescrisă este un indicator pentru sfîrșitul descărcării.

În general, un acumulator nu se descarcă sub curent constant, la valoarea curentului nominal, chiar și la acumulatoarele de tracțiune; la pornire, pentru accelerări, în mers normal sub sarcină maximă, în mers cu sarcină redusă sau în gol, la urcarea unei pante etc., curenții iau diferite valori și descărcarea bateriei reprezintă o sumă de descărcări parțiale.

$I_1t_1 + I_2t_2 \ldots + I_nt_n = I_mt$, în care I_1, $I_2 \ldots I_n$ sînt valorile diferiților curenți, iar t_1, $t_2 \ldots t_n$ sînt duratele, măsurate în ore, în care bateria este solicitată de curenții respectivi. I_m este valoarea medie a curentului care ar fi efectuat aceeași descărcare în timpul $t = t_1 + t_2 + \ldots t_n$.

Pentru o baterie solicitată la tracțiune nu se poate aprecia nivelul descărcării cu ajutorul densității electrolitului, numai limita de tensiune (1,75 V/element respectiv $n \cdot 1{,}75$ V pentru întreaga baterie compusă din n elemente) impune oprirea descărcării. Dacă operații urgente solicită bateria în continuare este necesară o încărcare rapidă de (0,5—1,0) h.

Descărcarea de verificare a capacității se face (după o încărcare completă, controlată) cu un curent constant, I_n și trebuie să dureze timpul de regim t_n pînă la atingerea limitei inferioare de tensiune prescrisă. Această descărcare controlată se face cu I_5 și durează, la capacitate normală, minim 5 h pentru acumulatoarele de tracțiune, pentru staționare descărcarea se face cu I_{10} și durează minim 10 h, iar pentru acumulatoare auto cu I_{20} și durează peste 20 h. Pe măsură ce acumulatorul se uzează, în partea finală a duratei de viață, timpul de descărcare, cu I_n, se reduce cu maximum 20% (la 80% din C_n, acumulatorul se consideră epuizat).

Descărcarea parțială. În exploatarea acumulatoarelor de tracțiune, pentru o cît mai lungă durată de viață, se efectuează descărcări pînă la 0,8 C_5, urmate de încărcări corespunzătoare. În acest fel se previn descărcările profunde cu variații mari de volum ale masei active și cu riscul de a se desprinde sub trepidațiile inerente exploatării.

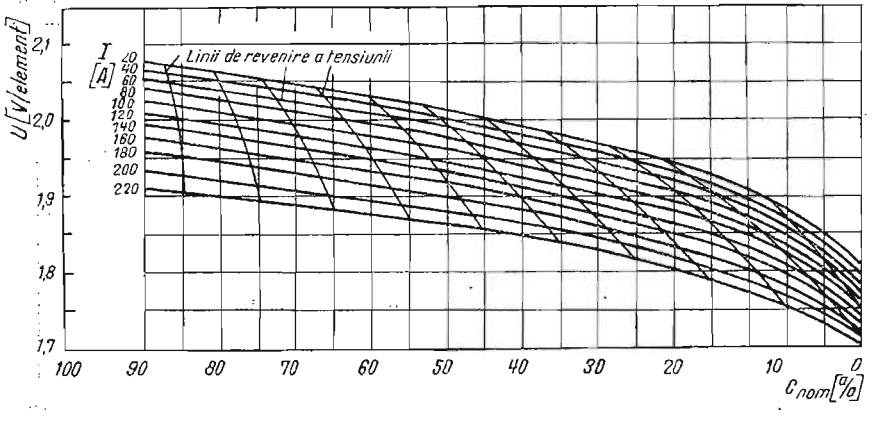


Fig. 5.28. Diagrama descărcărilor parțiale, succesive, sub sarcină constantă.

La bateriile staționare, exploatate în tampon, dacă în interval de 3—6 luni soliciătrile au fost superficiale (sub 50% din capacitate) se recomandă o descărcare parțială, pînă la tensiunea de (1,90—1,93) V/element, urmată de o încărcare completă.

La descărcările parțiale, cu valori diferite ale curenților sarcină, se pune adeseori problema capacității disponibile pentru alte valori de curenți. În figura 5.28 se arată alura curbelor de descărcare pentru diferite mărimi ale curenților. În cazul întreruperii descărcării și continuării ei cu valori mai mici de curent se constată o revenire a tensiunii la valori superioare, și respectiv la o capacitate disponibilă superioară.

Descărcarea cu 220 A, pînă la tensiunea de 1,88 V/element consumă 35% din capacitate în acest regim și rămîne disponibilă restul de 65% (în descărcarea pînă la 1,7 V/element); dacă descărcarea se continuă însă cu 20 A, tensiunea revine la 2,05 V, iar capacitatea disponibilă crește la 75%. O descărcare cu 100 A, pînă la 1,95 V/element, angajează 55% din capacitate. Dacă din acest moment se continuă descărcarea cu 40 A, tensiunea revine la 2,01 V/element și capacitatea disponibilă crește de la 45% la 52%, iar în caz că se continuă cu 160 A, tensiunea scade la 1,9 V/element și capacitatea disponibilă se reduce la 40% (curbele din fig. 5.28 au fost ridicate pentru un acumulator staționar cu $C_{10} = 200$ Ah, respectiv cu $I_{10} = 20$ A).

Descărcarea rapidă (de șoc). Acumulatoarele cu rezistență internă redusă, respectiv acumulatoare cu plăci subțiri și numeroase pentru o dimensiune dată a elementului, cum sînt cele destinate demarajului motoarelor termice, pot debita curenți mari într-un timp scurt, dacă circuitul exterior nu are o rezistență apreciabilă. În timpul descărcării rapide tensiunea acumulatorului variază în raport cu starea de încărcare și cu temperatura electrolitului. La acumulatoarele de demaraj auto, la curenți de șoc de ordinul a (4—4,5) C_{20}, durata descărcării la temperatura de 25°C (pornind de la o stare complet încărcată) este de (4,5—5) minute, pînă la scăderea tensiunii la 1,3 V/element; la temperatura de —18°C, pentru curenți de același ordin de mărime, durata este mai redusă (minim 3 minute) pînă la o tensiune de 1 V/element. În construcțiile moderne, cu plăci foarte subțiri și membrane separatoare de rezistență electrică redusă, valoarea curenților de șoc, pentru o durată echivalentă, crește pînă la 6 C_{20}.

In extremis, tot un curent de șoc este și curentul de scurtcircuit, împotriva căruia trebuie asigurată instalația din circuitul bateriei. La acumulatoarele staționare (cu plăci tubulare și de mare suprafață) ca și la acumulatoarele de tracțiune curentul de scurtcircuit este de aproximativ 10 C_{10}. Valoarea lui este mult redusă dacă se însumează rezistența conductoarelor de legătură din circuitul exterior.

Pentru acumulatoarele auto (și în special pentru cele cu plăci subțiri) curentul de scurtcircuit este mai mare (circa 15 C_{20}).

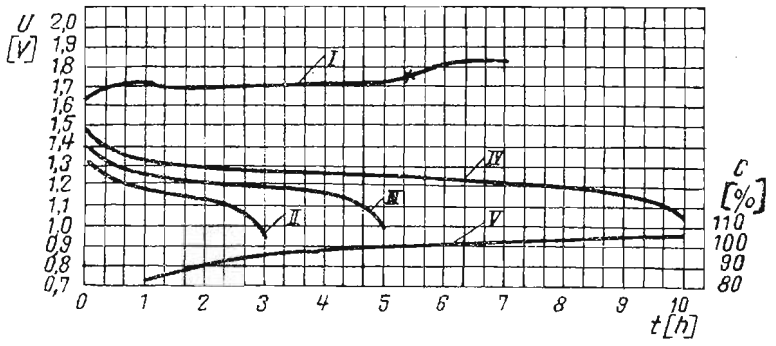


Fig. 5.29. Diagrama tensiunii și capacității, în diferite regimuri de descărcare (elemente Ni-Fe cu plăci tubulare).

I — tensiunea de încărcare în regim de 7 h cu $I = 0{,}2\ C_5$; *II* — curba de tensiune în regim de 3 h; *III* — variația tensiunii la descărcare în regim de 5 h; *IV* — idem, în regim de 10 h; *V* — capacitatea realizată [%] în raport de C_5.

Acumulatoare alcaline

a) Acumulatoare Ni-Fe și Ni-Cd

Descărcarea normală se efectuează în regim de 5 h, respectiv cu un curent $I = 0{,}2\ C_5$. Descărcarea în regim de curent constant se poate efectua și în regim de 3; 7 sau 10 h, cu o variație a capacității relativ redusă (vezi figura 5.29).

Tensiunea limită la descărcare normală este de 1 V/element, și numai la un regim mai rapid (1—3) h, valoarea ei poate coborî pînă la 0,9 V/element.

Descărcare de șoc

La acumulatoarele Ni-Fe descărcările de șoc se pot face cu valori ridicate de curent ($5\ I_5$—$20\ I_5$) cu durata variind între 30 min și 5 min, pînă la tensiuni finale (0,9—0,5) V/element, la temperatura normală.

La acumulatoarele Ni-Cd, cu plăci casetate, de rezistență internă redusă curentul de șoc este de $8\ I_5$—$24\ I_5$, cu durată de 30 min—5 min, pînă la tensiunea finală de (1—0,7) V/element.

Acumulatoarele Ni-Cd, cu plăci sinterizate, în special cele cu plăci foliacee, suportă curenți de șoc mult mai mari ($10\ I_5$—$40\ I_5$), cu limita de tensiune (0,9—0,6) V/element. Curenții de ordinul a $40\ I_5$ sub formă de impulsuri repetate de 16 s, pot fi debitați pînă la tensiunea finală de 0,65 V/element).

Elementele Ni-Cd etanșe (prismatice, cilindrice sau buton) se descarcă cu $I_5 = 0{,}2\ C_5$, pînă la tensiunea finală de 1,1 V/element, restituind capacitatea în proporție de 100%; descărcarea se poate face și cu $I = 5\ I_5$, pînă la 1 V/element, debitînd 90% din capacitatea nominală. Elementele etanșe, înseriate în baterii, nu se vor descărca sub $0{,}6\ U_n$, din cauza probabilității ca unul din elementele constituente să se descarce complet și să-și inverseze polaritatea. În această situație gazele abundente măresc presiunea internă și provoacă explozii.

Acumulatoarele Ni-Fe nu se descarcă la temperaturi negative din cauza capacității lor foarte reduse, acumulatoarele Ni-Cd, și în special cele cu plăci sinterizate, pot fi descărcate într-o plajă largă de temperaturi (+75°C ... —55°C). La temperaturi negative capacitatea se reduce sensibil, însă mai puțin decît la acumulatoarele acide. În figura 5.30 am ilustrat variația capacității în funcție de regimul de descărcare și de temperatură.

b) Acumulatoare Ag-Zn și Ag-Cd

Descărcarea normală se poate face pentru oricare din variantele constructive, la un palier de tensiune foarte constant pentru 90% din durata descărcării. Descărcarea cu $I = 0{,}1\ C_{10}$ sau $I = 0{,}2\ C_5$, pînă la tensiunea de 1 V/element, restituie întreaga capacitate, la temperaturi nor-

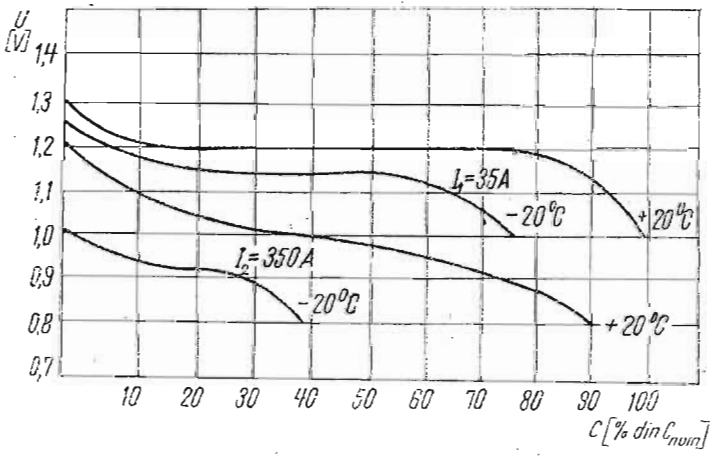


Fig. 5.30 .Variația tensiunii la descărcare în funcție de sarcină și temperatură (elemente Ni-Cd cu plăci foliacee, sinterizate) $I_1 = 1\ C = 35$ A $I_2 = 10\ C = 350$ A.

male. La temperaturi negative, capacitatea se reduce foarte mult, iar palierul de tensiune nu mai este constant. La — 20°C capacitatea disponibilă reprezintă circa 55% din cea nominală și maximum 20% la — 40°C; acumulatoarele Ag-Cd au o comportare mai bună, la temperaturi negative, putînd debita 85% din capacitatea nominală, la — 20°C și 45% la —40°C.

Se recomandă însă, mai ales la acumulatoarele Ag-Zn să se evite descărcările mai adînci de 50%, chiar și în condiții de temperatură normală. Durata de viață este cu atît mai redusă cu cît profunzimea descărcărilor este mai accentuată.

Descărcări de șoc, mai ales la tipurile rapide și ultrarapide, se pot face cu valori mari de curenți ($10I_{10}-60I_{10}$), descărcarea limitîndu-se la tensiunea de 1 V/element. Și în aceste regimuri capacitatea disponibilă, la temperaturi normale, este ridicată, respectiv peste 80% din valoarea sa nominală.

Descărcarea bateriilor de elemente trebuie limitată strict la tensiunea prescrisă de producător, altfel din cauza neomogenității, există pericolul inversării de polaritate, care poate provoca explozia elementelor etanșe.

Descărcarea în impulsuri, de ordinul a 20 *C*, se poate efectua succesiv, pe durate de (10—15) s, controlîndu-se încălzirea și limita de tensiune.

c) **Alte acumulatoare alcaline**

Acumulatoarele Hg-Zn, avînd o autodescărcare redusă, se folosesc, sub formă de microelemente, pentru regimuri joase de lungă durată. Pentru reîncărcări eficiente se evită descărcări mai profunde de 50% din capacitate.

Acumulatoarele MnO_2-Zn, folosite pentru regimuri motorice de ordinul a (0,2—0,5) *C* se descarcă de asemenea cu mai puțin de 50% din capacitate ca reîncărcarea să se poată face complet și ciclurile de viață să fie mai numeroase.

Din cauza costurilor ridicate și ciclurilor reduse de viață ele nu sînt economice și respectiv nu sînt de perspectivă.

Acumulatorul Ni-Zn, fiind un candidat potențial la echiparea electromobilului, se descarcă în regimuri variate de curent.

Descărcarea normală, pentru parcursul în viteză și relief neaccidentat se face cu curenți de ordinul a 0,1 C_5, iar pentru demaraj și accelerări apar descărcări de șoc cu valori de curenți cuprinse între 1 *C* și 4 *C*. Perfecționarea electroziior și a membranelor separatoare, modificînd rezistența internă, vor permite și alte regimuri de descărcare, care se vor definitiva în raport de domeniul de utilizare.

5.3. ÎNTREȚINEREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

Acumulatoarele electrice se împart în două categorii constructive: ***neetanșe***, cu posibilități de intervenție și corecție în cadrul operațiilor de întreținere, altele decît operațiile de încărcare-descărcare; ***etanșe***, la care operațiile de întreținere se reduc practic la cele arătate anterior, respectiv la încărcări și descărcări.

În prezent volumul și numărul tipodimensiunilor de acumulatoare neetanșe este preponderent și sînt necesare operațiile de întreținere pe care le vom prezenta, succint, în continuare. Pe viitor, în măsura în care acumulatoarele capsulate, respectiv cele fără întreținere, vor deveni majoritare, operațiile de întreținere se reduc ca volum și importanță.

5.3.1. APARATURĂ, MATERIALE, ECHIPAMENTE DE PROTECȚIE

Întreținerea implică echipamentele și aparatura prezentată la § 5.2.1.

Pentru realizarea, completarea sau corectarea parametrilor de electrolit sînt necesare vasele ilustrate în figura 5.31.

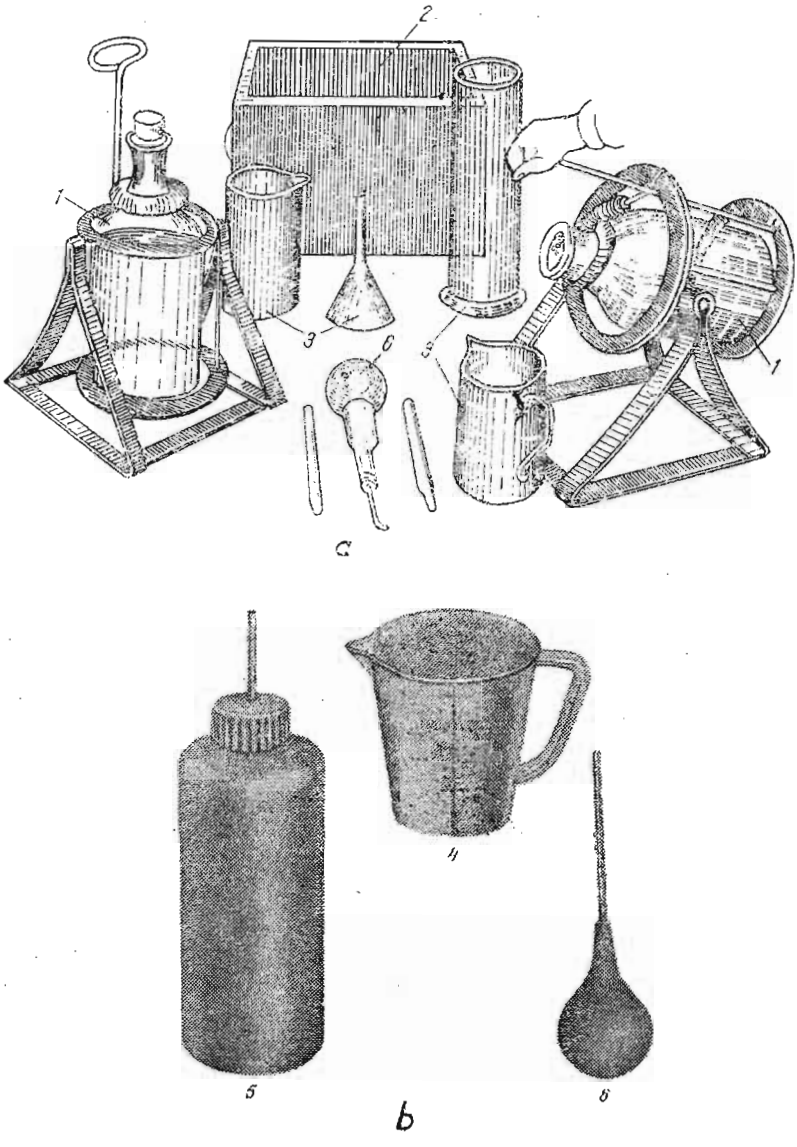


Fig. 5.31. Obiecte (vase și recipiente) necesare pentru întreținerea acumulatoarelor în exploatare:

1 — damigeană rabatabilă pentru acid sulfuric sau hidroxid de potasiu; *2* — recipient necesar pentru diluții; *3* — căni și pîlnii rezistente la acizi, respectiv, alcalii; *4* — vas gradat; *5* — vas elastic, cu țeavă, pentru apă distilată; *6* — pară de cauciuc cu tijă.

În vederea transvazării electroliților din damigenele de rezervă și prepararea soluțiilor de concentrație indicată se folosesc dispozitive de genul celor ilustrate în figura 5.32.

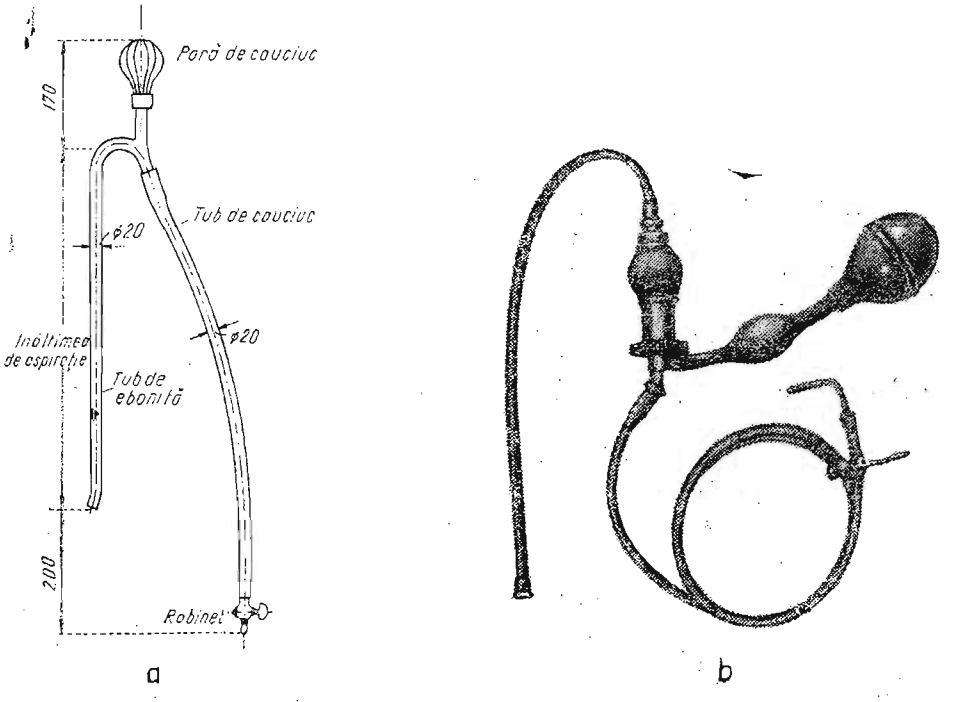


Fig. 5.32. Dispozitive pentru transvazarea electroliților:
a — schemă de principiu; *b* — una din realizări.

Pentru transvazarea unor cantități importante de electrolit în cazul întreținerii unor acumulatoare de capacități mari, se folosesc pompe manuale de tipuri similare celor din figura 5.33.

Prezența unor impurități în apa de diluție, în acidul sulfuric sau în electrolitul alcalin (de exemplu, a carbonatului de potasiu) se pune în evidență cu ajutorul unor reactivi care se găsesc în acest scop, într-o trusă indispensabilă întreținerii unor baterii de acumulatoare importante (v. fig. 5.34).

Reactivii și cantitățile respective, pentru acumulatoarele acide, respectiv alcaline, se indică în întreținerile de exploatare ale furnizorului.

Pentru întreținerea contactelor, a legăturilor de înseriere, pentru desfacerea și refacerea legăturilor sînt necesare, în afară de sculele obișnuite (cu mînere izolate) și dispozitive manuale necesare desprinderii contactelor blocate de sărurile provenite din coroziune (v. fig. 5.35).

Pentru desfacerea legăturilor înșurubate, în afară de cheia tubulară, corespunzătoare, este nevoie de o cheie care să prevină deformarea legăturii (v. fig. 5.36).

Operația cu două chei se execută ca în figura 5.37, iar pentru rectificarea bornelor conice este necesară o freză conică, tubulară, de conicitate corespunzătoare.

Pentru legături de înseriere provizorie se folosesc crocodili de contact (v. fig. 5.38) și cabluri flexibile cu papuci plați sau conici, corespunzători bornelor.

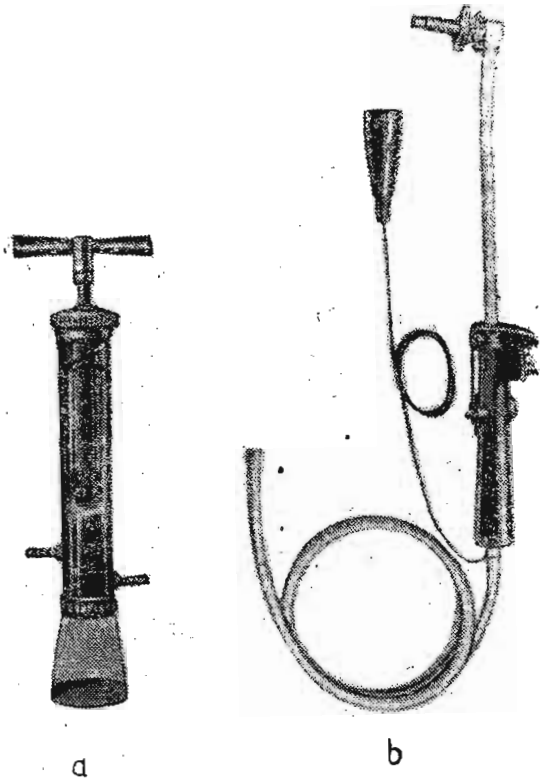


Fig. 5.33. Pompe de transvazare electroliți:
a — pompă manuală; *b* — pompă de amorsare.

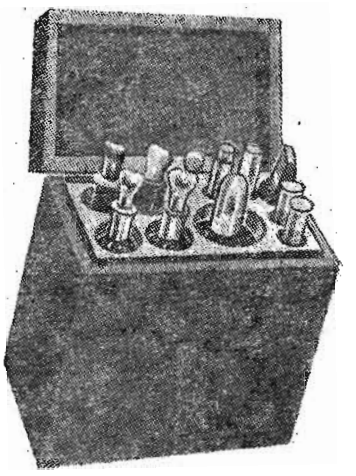


Fig. 5.34. Trusă cu reactivi pentru analize calitative.

Fig. 5.35. Dispozitiv pentru desprinderea colierelor de pe bornele conice.

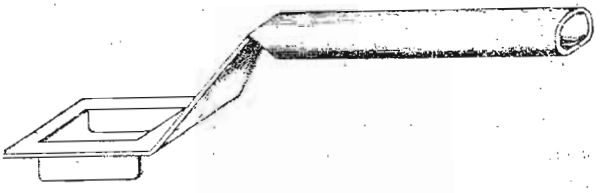


Fig. 5.36. Cheie ajutătoare la înșurubări (deșurubări).

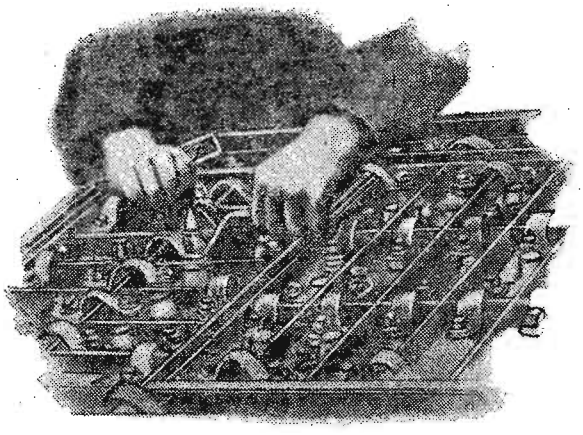


Fig. 5.37. Operația de strîngere și desfacere a șuruburilor cu cheia ajutătoare.

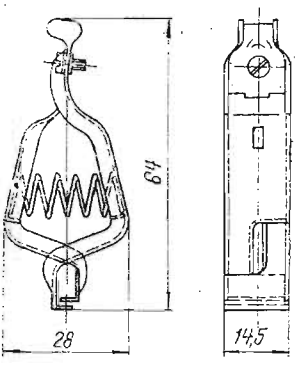


Fig. 5.38. Crocodili de contact pentru legături provizorii.

Materialele de întreținere: cirpe (sau materiale microporoase absorbante), vaselină consistentă, soluții neutralizatoare (soluții 1:10 de sodă pentru neutralizarea scurgerilor de electrolit acid, respectiv soluție 1:10 de acid boric pentru neutralizarea scurgerilor de electrolit alcalin), perii și pensule mol cu fibre de material plastic, apă deionizată, acid sulfuric de 1,40 g/cm^3 sau hidroxid de potasiu (45—50)% pentru acumulatoarele alcaline.

Echipamentul de protecție, este obligatoriu la efectuarea operațiilor de întreținere și constă din: șorț de cauciuc sau material plastic rezistent la acizi și alcalii, costum de protecție (antiacid sau rezistent la soluții concentrate de KOH), cizme și mănuși de cauciuc, ochelari de protecție.

5.3.2. OPERAȚII DE ÎNTREȚINERE

Întreținerea se face în scopul unei bune funcționări și a asigurării unei durate de viață cît mai mare posibil. În acest scop:

— se asigură o izolație corespunzătoare între două elemente (respectiv modulele din care se compune bateria) eliminîndu-se pierderile provocate de suprafețele impurificate cu electroliți și depuneri de praf;

— se verifică circuitul electric eliminîndu-se sau remediind punctele de conductivitate necorespunzătoare: secțiuni corodate, șuruburi insuficient strînse, suduri defectuoase, cabluri cu papuci de secțiune necorespunzătoare sau cu coroziuni pronunțate;

— se asigură omogenități de stare capacitivă a elementelor din componența bateriei;

— prin operații de întreținere se împiedică accentuarea unor defecte și se înlocuiesc la timp elementele sau modulele ce implică lucrări de reparații.

Operații privind exteriorul bateriilor

Izolația electrică exterioară poate fi alterată de prezența electrolitului provenit din fisurări de vase și capace, din deversări accidentale, din cauza nivelului prea ridicat de electrolit în vas și expulzarea acestuia provocată de presiunea gazelor și din depunerea stropilor de electrolit scăpați prin dopurile elementelor la degajări intense de gaze. Dacă peste acesta se depune praful din atmosferă se creează o peliculă conducătoare de rezistență variabilă prin care se scurg curenți paraziți de la o bornă la alta. În această situație se ajunge, dacă nu au fost înlăturate la timp cauzele. Elementele fisurate trebuiesc înlocuite, iar depunerile accidentale de electrolit îndepărtate cu cîrpe umede, iar dacă este cazul, îmbibate în soluții neutralizante, după care se șterge toată zona cu cîrpe uscate, iar legăturile curățate se ung cu un strat fin de vaselină.

La acumulatoarele introduse în containere de lemn sau de metal se reface izolația deteriorată (vopseaua sau placajul cu cauciuc, masă plastică etc.). La acumulatoarele plasate pe postamente, prin intermediul izolatoarelor de sticlă sau ceramică, postamentele se curăță de acizi și depunerile de praf și se verifică integritatea izolatoarelor.

Rezistența circuitelor de înseriere și de legătură la consumatori depinde în cea mai mare parte de calitatea contactelor din conexiuni. La acumulatoarele acide toate piesele de contact (papuci, rondele, piulițe, șuruburi) trebuiesc plumbuite, iar la acumulatoarele alcaline, nichelate. La contactele strînse insuficient sau slăbite din cauza vibrațiilor ori a altor solicitări mecanice, se produc încălziri, se activează coroziunea, și se degradează polii respectivi. De aceea se impune un control periodic al stării contactelor, se strîng contactele slăbite, se curăță de oxizi și impurități și se ung cu vaselină protectoare (ungerea nu se face între fețele de contact, ci exterior în strat uniform).

Operații privind parametri funcționali

Se constată adesea neomogenități între elementele unei baterii. Acestea rămîn, la încărcare, în urma celorlalte elemente, iar la descărcare ating tensiunea de prag înaintea lor, denotînd o capacitate mai redusă. Cu ajutorul electrodului auxiliar de cadmiu se poate evidenția grupul de plăci deficitar: dacă potențialul grupului pozitiv este normal, iar cel negativ crește exagerat, descărcarea este limitată de acesta din urmă (v. fig. 5.39).

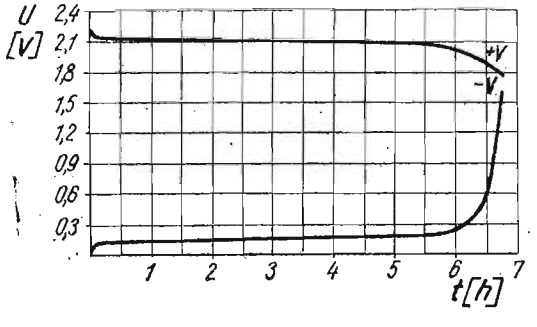


Fig. 5.39. Curbele de variație a potențialui.
Capacitate limitată de plăcile negative.

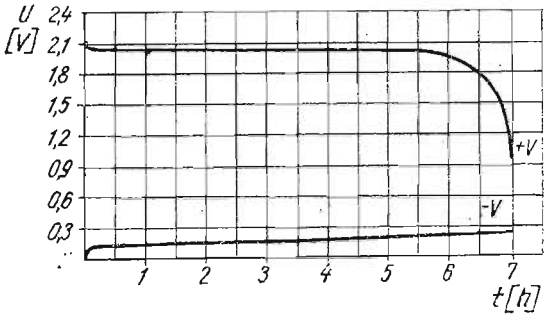


Fig. 5.40. Curba de variație a potențialelor.
Capacitate limitată de plăcile pozitive.

Dacă, din contră, potențialul negativelor crește normal și se constată o scădere bruscă a potențialului pozitiv, înseamnă că acestea sînt deficitare (v. fig. 5.40).

Dacă potențialele ambelor polarități variază normal, elementele sînt bune și au capacități normale; dacă însă la finele descărcării, înainte de durata prescrisă, ambele potențiale variază mult, se atinge tensiunea de prag înainte de timp și descărcarea trebuie oprită (v. fig. 5.41).

Aceasta poate denota o încărcare insuficientă a elementului respectiv, situație ce poate fi confirmată de o încărcare completă și o descărcare, la interval de maxim 2 h de la terminarea încărcării.

Pentru omogenizarea capacitivă a elementelor se impune efectuarea unor încărcări de egalizare, periodice, sau ori de cîte ori este necesar să se elimine stările neomogene. Încărcările de egalizare fac parte din regimul operațiilor de întreținere și se aplică atît acumulatoarelor staționare cît și celorlalte familii de acumulatoare. La acumulatoarele de demaraj auto (care funcționează în paralel cu sursa de încărcare), în cazul unui parcurs redus (cursele din interiorul orașului) se impun încărcări de egalizare peste noapte cînd mașina este în repaus.

La acumulatoarele de tracțiune cu încărcări rapide, parțiale, se impun lunar (sau dacă este cazul, săptămînal) încărcări de egalizare, iar la acumulatoarele staționare după solicitări importante se fac de regulă încărcări complete, cu egalizări. La bateriile corect întreținute, la care nu se semnalează neomogenități, încărcările de egalizare se pot face mai rar (6 luni — 1 an), după o descărcare în regim de 3 h.

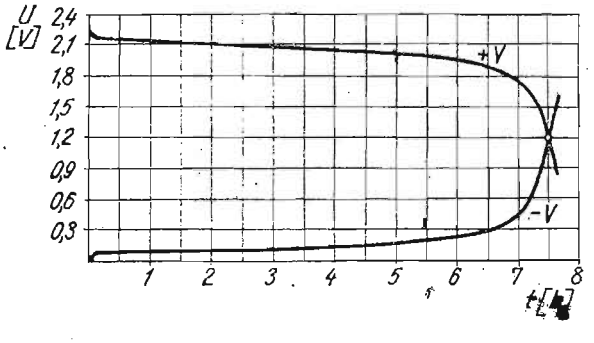


Fig. 5.41. Curba de variație a potențialelor într-o descărcare normală.

La acumulatoarele acide controlul electrolitului se face și în scopul verificării stării de încărcare. În tabelul 5.5 s-a înscris greutatea specifică a electrolitului, în raport de starea de încărcare (la temperatura de 25°C).

Aceste măsurători se fac după completarea nivelului de electrolit prescris, cu apă deionizată sau distilată, și omogenizarea densității. Dacă temperatura este diferită de 25°C se impune corecția de temperatură a densității.

Tabelul 5.5

Greutatea specifică a electrolitului în raport de starea de încărcare

Starea de încărcare	Greutatea specifică cu aproximație ± 0,01 g/cm³			
	Acumulatoare auto	Acumulatoare de tracțiune	Acumulatoare staționare	
			cu plăci tubulare	cu plăci de mare suprafață
Complet încărcată	1,28	1,26	1,24	1,22
Încărcat 75%	1,24	1,22	1,21	1,20
Încărcat 50%	1,21	1,19	1,18	1,18
Încărcat 25%	1,18	1,16	1,16	1,16
Complet descărcată	1,11	1,12	1,13	1,14

Măsurarea nivelului prescris, dacă vasele nu sînt transparente și cu marcaj de nivel, se face cu ajutorul unui tub de sticlă gradat (v. fig. 5.42).

Dacă, accidental, s-a deversat electrolit, completarea nivelului se face (și numai în asemenea cazuri) cu soluție de electrolit de aceeași densitate.

La acumulatoarele alcaline practic nu există o relație între densitatea electrolitului și starea de încărcare.

Operații de control și prepararea electrolitului pentru întreținere

Electroliții sînt soluții apoase de H_2SO_4 sau KOH în apă distilată (sau deionizată). Atît apa deionizată utilizată cît și acidul sulfuric, respectiv hidroxidul de potasiu, trebuie să fie de puritatea prescrisă. În general, cele mai multe impurități se introduc în electrolit cu apa necorespunzătoare, folosită la prepararea sau la completarea nivelului. Apa distilată, sau cea deionizată cu conductivitate sub 5 μS, este lipsită de impurități nocive (ioni de fier, cupru, clor).

Determinarea prezenței clorului în apa folosită, sau în electroliți, se face cu ajutorul unor eprubete și reactivi din trusă (v. fig. 5.34). Se toarnă în eprubetă apa de examinat (circa 1/4 din capacitatea sa), se picură apoi 2—3 picături de $AgNO_3$ (soluție de 5 g/l), ușor acidulată cu acid azotic (HNO_3 soluție de 0,5—1 g/l) și se agită cîteva minute. Prezența clorului face ca să se tulbure conținutul eprubetei, indicînd că apa respectivă nu este corespunzătoare pentru electrolit.

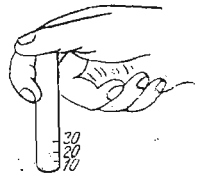


Fig. 5.42. Măsurarea nivelului electrolitului cu tub transparent (sticlă sau material plastic).

Pentru depistarea prezenței clorului în acidul sulfuric sau în electrolitul proaspăt preparat se procedează astfel: se ia o probă de acid sulfuric sau de electrolit (circa 1/3 din înălțimea eprubetei), se prinde eprubeta cu un cleşte de lemn și se fierbe conținutul timp de 1—2 minute la lampa de spirt. Peste acidul, respectiv electrolitul fierbinte, se picură acid azotic în concentrație de 66% (3—4 picături) după care se fierbe din nou timp de aproximativ 1 minut. Urmează o răcire lentă sau accelerată cu apă se robinet, și după atingerea temperaturii ambiante se adaugă 2—3 picături de $AgNO_3$ (de concentrația menționată) și se agită eprubeta. Tulburarea conținutului eprubetei indică prezența clorului. Pentru determinarea clorului din electrolitul acumulatoarelor exploatate metoda nu este satisfăcătoare și se recurge la analize de laborator.

Prezența metalelor dăunătoare (fier, cupru, stibiu, platină) poate fi determinată calitativ în același mod: se umple 1/4 din eprubetă cu acid sulfuric și în acest conținut se introduce o pastilă de zinc din trusă. Dacă după 15 minute se degajă bule de gaze este semn de prezența unuia sau mai multor metale nocive. Ca să fie concludentă experiența se repetă, iar pentru precizarea metalului și determinarea cantitativă se va recurge la analize de laborator.

Dacă nu se constată prezența substanțelor nocive se poate trece la prepararea electroliților. În tabelul 5.6 se arată proporția de acid sulfuric și apă pentru obținerea electrolitului de anumită densitate.

În procesul de preparare a electroliților se toarnă în jet continuu, sub agitație, întotdeauna acidul sulfuric în apă și niciodată apă în acid sulfuric, în special cînd se folosesc acizi cu densități mari.

Acumulatoarele alcaline, mai ales cele cu electrozi sinterizați, folosesc cantități mai reduse de electrolit. De aceea în tabelul 5.7 s-a specificat necesarul de apă ce trebuie adăugat la 10 litri de soluție mai concentrată pentru a obține electrolitul de densitatea dorită.

Tabelul 5.6

Prepararea electroliților la densități folosite în acumulatoarele acide cu plumb

Densitatea acidului sulfuric la 25°C	Proporția de amestec (litri) pentru a obține 100 l electrolit cu densitatea:									
	1,18		1,20		1,24		1,26		1,28	
	acid	apă	acid	apă	acid	apă	acid	apă	acid	apă
1,18	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,20	89,5	10,7	100	—	—	—	—	—	—	—
1,22	80,8	19,5	90,3	9,8	—	—	—	—	—	—
1,24	73,6	26,8	82,3	18,0	100	—	—	—	—	—
1,26	67,4	33,1	75,4	25,1	91,7	8,5	100	—	—	—
1,28	62.2	38,5	69,5	31.1	84,6	15,8	92,2	7,9	100	—
1,30	57,7	43,1	64,5	36,3	78,4	22,1	85,5	14,8	92,7	7,5
1,32	53,7	47,2	60,1	40,8	73.0	27,7	79,7	20,9	86,2	14,2
1,34	50,3	50,7	56,2	44,8	68,3	32,5	74,5	26,2	80,5	20,0
1,36	47,2	53,9	52,8	48,3	64,2	36,8	70,0	30,8	75,5	25,2
1,38	44,5	56,7	49,8	51,4	60,5	40,6	66,0	35,0	71,0	29,8
1,40	42,1	59,2	47,1	54,2	57,2	44.0	62,4	38,7	67,1	33,9
1,71	22,2	80,2	24,8	77,8	30,1	72,6	32,9	69,9	34,4	68,4
1,814	18,2	85,1	20,4	83,2	24,8	79,3	27,0	77,1	28,0	76,4
1,834	16,4	88,1	18,3	86,6	22,3	83,3	24,3	81,6	25,0	81,3

Tabelul 5.7

Prepararea soluțiilor de KOH

Soluția de bază		Cantitatea de apă [l] ce se adaugă la 10 l de soluție de bază pentru a se obține electroliții de densitatea dorită (la 20°C)												
Concentrație [%]	Densitate (20°C)	1,19 (20%)	1,21 (22%)	1,23 (24%)	1,25 (26%)	1,27 (28%)	1,29 (30%)	1,31 (32%)	1,33 (34%)	1,35 (36%)	1,37 (38%)	1,40 (40%)	1,42 (42%)	1,44 (44%)
22	1,21	1,210	—											
24	1,23	2,460	1,118	—										
26	1,25	3,750	2,272	1,042	—									
28	1,27	5,080	3,463	2,116	0,977	—								
30	1,29	6,450	4,691	3,225	1,984	0,921								
32	1,31	7,860	5,954	4,366	3,023	1,871	0,873	—						
34	1,33	9,310	7,254	5,541	4,092	2,850	1,773	0,831	—					
36	1,35	10,800	8,591	6,750	5,192	3,857	2,700	1,687	0,794	—				
38	1,37	12,330	9,963	7,991	6,323	4,893	3,653	2,568	1,611	0,761	—			
40	1,40	14,000	11,454	9,333	7,538	6,000	4,667	3,500	2,470	1,556	0,737	—		
42	1,42	15,620	12,909	11,618	8,738	7,100	5,680	4,437	3,341	2,367	1,494	0,710	—	
44	1,44	17,280	14,400	12,000	9,969	8,228	6,720	5,400	4,235	3,200	2,273	1,440	0,685	—
46	1,47	19,110	16,036	13,475	11,307	9,450	7,840	6,431	5,188	4,083	3,094	2,205	1,400	0,668
48	1,49	20,860	18,149	14,900	12,607	10,642	8,940	7,450	6,135	4,967	3,921	2,980	2,128	1,354
50	1,51	22,650	19,218	16,358	13,938	11,864	10,066	8,493	7,105	5,872	4,768	3,775	2,876	2,059

La acumulatoarele acide, după o încărcare completă, după refacerea nivelului cu apă corespunzătoare și încărcările de egalizare respective se vor găsi elemente cu densitate sub valoarea prescrisă și altele cu densități peste această valoare. Din elementele cu densități prea mici se va scoate o cantitate de electrolit într-un vas de sticlă gradat și se înlocuiește cu aceeași cantitate de acid sulfuric cu densitate superioară (1,30—1,34 sau 1,40) în funcție de mărimea diferenței și cantitatea de electrolit din element. Din elementele cu densități mai mari se scoate și se măsoară cu un vas gradat cantitatea respectivă de electrolit, înlocuindu-se apoi cu un volum egal de apă distilată. Operațiile se pot efectua, după încărcări de omogenizare, în două, trei etape succesive.

La acumulatoarele alcaline, ca și la cele acide cu plumb, operațiile de completare sau de înlocuire a electrolitului se aplică numai elementelor cu ventil; la elementele semietanșe sau cele etanșe, considerate „fără întreținere", nici controlul nici operația în sine nu se pot efectua.

Dacă într-o baterie cu un număr mare de elemente există unul sau două elemente fisurate, cu scurgeri de electrolit, acestea trebuiesc scoase și înlocuite cu elemente de rezervă sau reparate și reamplasate în vechea poziție. Dacă bateria poate fi scoasă de sub sarcină operația se face simplu, dacă nu se acceptă însă întreruperea este nevoie să se închidă circuitul printr-o legătură „punte" peste elementele defecte (v. fig. 5.43).

La elementele cu legături înșurubate, legăturile punte se realizează tot prin înșurubare directă de polii elementelor bune care le mărginesc pe cele defecte. Dacă înserierea elementelor s-a realizat prin legături sudate, operația de „puntare" se realizează cu ajutorul unor cleme de tipul celor din figura 5.44.

Clemele au cîte două șuruburi: cu unul se fixează clema de legătura sudată, iar cu celălalt cablul-punte.

Elementele remediate se umplu cu electrolit nou și se încarcă separat, pentru a fi aduse la nivelul bateriei, și numai după aceea se repun în vechea poziție.

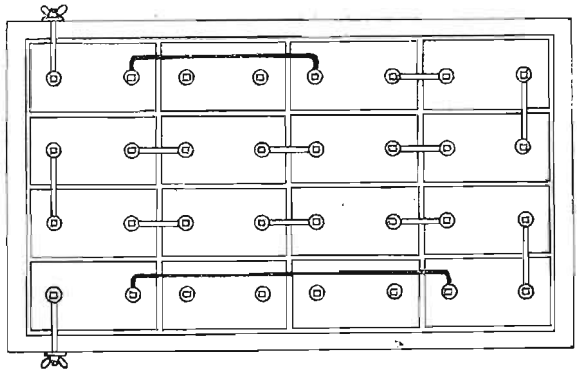


Fig. 5.43. Eliminarea elementelor defecte dintr-o baterie, prin înscrieri ocolite (puntare).

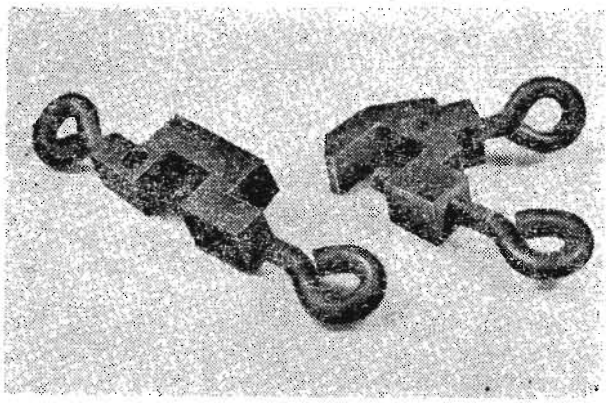


Fig. 5.44. Cleme pentru înserieri ocolite (puntare).

Măsurători aferente întreținerii

La baterii cu un număr de elemente redus, controlul se poate face pentru fiecare element în parte; la bateriile mari așezate în mai multe șiruri paralele, se alege unul sau mai multe elemente caracteristice, numite elemente pilot, pe care se efectuează măsurătorile frecvente. De obicei elementul pilot se alege dintre cele cu parametri funcționali mai reduși sau plasate într-o zonă critică.

Dintre măsurătorile care se efectuează în cadrul operațiilor de întreținere unele sînt obligatorii iar altele, suplimentare, recomandate ca fiind de natură să contribuie la asigurarea bunei funcționări.

Măsurarea potențialului de electrod este una din operațiile recomandate, pentru caracterizarea stării de încărcare, sau la uzură, a grupurilor de plăci. Această operație este semnificativă numai în timpul descărcării sau încărcării acumulatoarelor, în repaus potențialul grupului de plăci pozitive crește cu densitatea electrolitului și poate fi un indicator al acesteia; potențialul negativelor scade în repaus și tinde către zero.

La descărcarea sub curent constant potențialul electrodului pozitiv scade de la 2,2 V la 1,9 V, iar potențialul negativei crește de la 0,1 la 0,22 V, cînd tensiunea la borne are valoarea $V_+ - (V_-) = 1{,}9 - 0{,}22 = 1{,}68$ V/element (v. fig. 5.45).

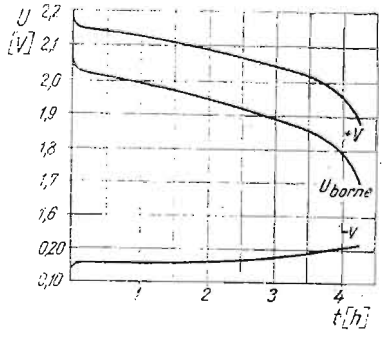


Fig. 5.45. Variația potențialului plăcilor electrod, la descărcare cu un curent constant, și a tensiunii la borne (diferența de potențial).

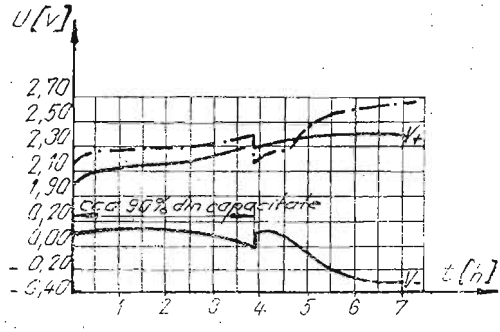


Fig. 5.46. Variația potențialului de placă și a tensiunii la borne la încărcarea sub curent constant.

O descărcare completă angajează o variație a potențialului de placă pozitivă cu aproximativ 0,35 V, adică prezintă față de electrodul de cadmiu o valoare limită de 1,85 V, iar negativele au o variație de potențial tot cu 0,35 V, prezentînd o valoare limită de 0,45 V.

La încărcare sub curent constant potențialul grupului pozitiv crește, iar cel negativ descrește; la valoarea lui V_+ de 2,40 V, potențialul negativ devine zero. Dacă în acest moment se reduce valoarea curentului constant (treapta a doua) și variația potențialului, respectiv a tensiunii la borne au o modificare bruscă, după care potențialul pozitiv crește continuu, iar cel negativ scade, ajungînd la valoarea zero cînd V atinge din nou 2,4 V. Potențialul negativ scade, iar tensiunea la borne crește rapid, prin însumarea potențialelor, ajungînd la valoarea de (2,7—2,75) V/element (v. fig. 5.46).

În funcție de procedeul de descărcare, respectiv de încărcare în tabelul 5.8 au fost înscrise măsurătorile obligatorii și cele ce sînt recomandate, pe parcursul desfășurării procesului respectiv, indicîndu-se și scopul în care se face măsurătoarea respectivă.

Revizia acumulatoarelor electrice

● *Revizia acumulatoarelor acide cu Pb*

Această operație este efectuată în condițiile proprii fiecărei exploatări, de către persoane a căror pregătire profesională asigură completarea sau corectarea observațiilor, privind bateria, ale personalului de exploatare și întreținere. Actul de revizie angajează răspundere și este hotărîtor pentru perioada următoare de exploatare.

În atelierele sau centrele de întreținere revizia poate fi lăsată în sarcina conducătorului unității respective. La instalațiile dispersate, cu baterii staționare, la unitățile cu număr mic de acumulatoare de tracțiune etc. revizia trebuie făcută la fața locului de persoane calificate și împuternicite.

Revizia asigură bateriei o funcționare corectă, deci sigură și de lungă durată.

Revizia are un dublu scop: preîntîmpinarea funcționării anormale și eliminarea defectelor îndată după apariția lor. Revizia poate constitui și un mijloc de introducere a unor metode tehnice superioare în executarea tuturor lucrărilor.

Tabelul 5.8

Măsurări și observații la încărcare și descărcare

Măsurarea este oportună	Curentul	Tensiunea					Densitatea		Temperatură			Gaze	Izolația	Ora	
	I	U_s	U	U_p	U_g	$\pm V$	d_p	d_g	t_p	t_g	t_a	G	R	0	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Încărcare completă cu curent constant, în trei trepte															
În circuit deschis		+	+	+	=		+	=	+	=	+				Pregătire
La treapta 1 cu I_5	+													+	Calcul capacitate
După 10 — 15 min			+	=										+	Control
La 1 sau la 2 h; cînd variațiile sînt mici, la 3 h			×	+			=		=				=	+	Control
La 15 min de la 2,3 V				=					=			=		=	Pregătirea reducerii curentului
La apariția gazelor (în general 2,4 V)			+	=					=			=	+		Trecere la treapta 2
La treapta 2 cu 0,5 I_5	+								×		=			+	Calcul capacitate
După 10 — 15 min			+	=										+	Control
La 30 min sau 1 h			×	+			=		=				=	+	Control
La 15 min de la 2,35 V			×	=					+			=		=	Pregătirea reducerii curentului
La apariția gazelor (în general la 2,4 V)			+	=					=			=	+		Trecere la treapta 3

Tabelul 5.8 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
La treapta 3 cu 0,25 I_5	+													+	Calcul capacitate
După 10 — 15 min			+	×										+	Control
La 2 h sau 1 h			+	+		=	+		+					+	Control
Înaintea opririi încărcării	+		+	+	+	=	=		+			+	+	+	Control
După 1—2 h			×		+			+		+	+			+	Control
Încărcare completă cu tensiune constantă															
În circuit deschis		+	+	+	=	+	=	+	=	+					Pregătire
La începerea încărcării														+	Control
După 15—20 min	+		+											+	Control
La 2 h	+	+											×	+	Control
La stabilizarea curentului	+		×	+	+		+		+			+	=	+	Control
La terminarea încărcării	+								+				×	+	Control
După 1—2 h			+		+			+		+				+	Control
Descărcare completă cu curent constant normal															
În circuit deschis			+	+	=		+	=	+	=	+				Pregătire
La începerea descărcării	+														Calcul capacitate
După 10 — 15 min														+	
			+	=										+	Control
La 1 h sau la 2 h (sau mai rar)			×	+			=							+	Control

Tabelul 5.8 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
La 15 min de la 1,85 V sau la 1,78 V (respectiv staționare, tracțiune)				+		=								=	Pregătirea opririi descărcării
La tensiunea sau densitatea limită			×	+	=	=					+			+	Oprirea descărcării
Înaintea opririi descărcării	+		+	+										+	Calcul capacitate
După (1—2) h			×		+			+		+	+			+	Control
Descărcare cu curent constant de șoc															
În circuit deschis			+	+	+		+	+	+	+				+	Pregătire
La începerea descărcării	+													+	Calcul capacitate
La 1 min sau la 30 s	+		+						+					+	Control
La tensiunea limită	+		+			=			+					+	Control
La terminarea descărcării	+		+											+	Calcul capacitate
După (1—2)h			×		+			+		+				+	Control

Notă: Semnificația notațiilor utilizate în tabel este următoarea:

L — curentul de încărcare sau de descărcare;
U_s — tensiunea sursei;
U — tensiunea bateriei;
U_p — tensiunea elementelor pilot;
U_g — tensiunea tuturor elementelor bateriei;
$+V$ — potențialul electrolitului pozitiv al elementelor pilot;
$-V$ — potențialul electrolitului negativ al elementelor pilot;
d_p — densitatea electrolitului elementelor pilot;
d_g — densitatea electrolitului tuturor elementelor;
t_p — temperatura elementelor pilot;
t_g — temperatura tuturor elementelor bateriei;
t_a — temperatura ambiantă;
G — degajarea de gaze la ambele feluri de plăci la toate elementele bateriei;
R — rezistența de izolație a bateriei și a instalației;
O — ora măsurării sau a observației;
\+ — măsurări și observații obligatorii, de înregistrat;
= — idem, recomandabile;
× — idem, obligatorii de înregistrat numai la valori neobișnuite.

Revizia periodică este planificată de obicei simultan cu încărcările și tratamentele de egalizare. Sînt împrejurări cînd exploatarea are nevoie de un aviz tehnic superior, putînd obține astfel o revizie la cerere, revizia inopinată completează controlul.

Reviziile periodice se stabilesc la intervale corespunzătoare solicitărilor exploatării și stării bateriei. Bateria staționară în încărcare permanentă, solicitată rar și supusă la trei luni unui tratament de egalizare, are nevoie de o revizie periodică la șase luni sau chiar la un an. Bateria de tracțiune a unei locomotive electrice este supusă unei revizii lunare în perioada imediat următoare punerii în funcțiune, cînd acumulatorul își completează formarea și poate prezenta neregularități de funcționare, deoarece se adaptează specificului exploatării. Reviziile se rărește la 3—6 luni îndată ce se constată o stabilizare a funcționării bateriei, pentru a se reveni apoi la revizia lunară, cînd bateria dă semne de oboseală, adică manifestă pierderi de capacitate sau funcționare neomogenă a elementelor ei.

Bateriile autovehiculelor supuse unor descărcări a căror violență nu este nici pe departe atinsă în alte cazuri, se scot periodic din exploatare și se înlocuiesc.

Revizia constată starea bateriei printr-un tratament de egalizare.

La revizia acumulatoarelor se cercetează:

— curățenia, ordinea, aspectul;

— inventarul de scule, aparatele de măsurat și de protecție, materialele de intervenție, apă, acid, separatoare etc.;

— rezistența de izolație a bateriei, etanșeitatea vaselor și a capacelor;

— deformațiile vaselor, capacelor, împănărilor;

— culoarea și deformațiile plăcilor și izolațiilor dintre plăci și starea lor;

— nivelul, densitatea, temperatura și puritatea electrolitului;

— înălțimea depunerilor de nămol de materie activă pe fundul vaselor și înălțimea spațiului liber pînă la scurtcircuitarea plăcilor la vasele transparente;

— omogenitatea de stare a elementelor, tensiunea, potențialele de electrod, densitatea, temperatura;

— capacitatea la regimul de descărcare prevăzut de instalație;

— autodescărcarea, randamentul;

— registrul bateriei.

Datele urmărite permit cunoașterea deplină a funcționării bateriei, dar nu totdeauna este posibil și nici necesar ca revizia să fie atît de completă. Dacă starea acumulatorului este atît de bine cunoscută încît nu sînt posibile surprize, măsurătorile și observațiile pot fi eșalonate în revizii succesive. Aceasta depinde de pregătirea și experiența revizorului.

Rezultatele reviziilor constituie documentația tehnică de urmărire a exploatării bateriei. Concluziile reviziilor se concretizează în planul de măs ri tehnice, planul de reparații, listele de materiale.

● *Revizia acumulatoarelor alcaline*

Acțiunea de revizie a bateriilor alcaline urmărește același scop ca la acumulatoarele cu plumb, folosește aceleași mijloace și aceleași ocazii, cînd acumulatorul se găsește în desfășurarea unei încărcări de egalizare sau a unui tratament de repunere în eficacitate.

Acumulatoarele alcaline fiind totdeauna transportabile, cu o rezistență mecanică incomparabil mai mare decît a acumulatorului acid, sînt mult mai ușor de întreținut centralizat.

Depunerile de nămol, alungirea plăcilor pozitive, pierderea excesivă de apă sînt elemente care nu se regăsesc în exploatarea elementelor alcaline. În consecință, revizia acumulatoarelor alcaline poate fi efectuată mult mai rar, cu aceleași obiective ca la acumulatoarele acide; atenția principală va trebui îndreptată asupra modului de folosire, raportat la condițiile exploatării și la reparațiile eventual necesare, executate centralizat, ca la acumulatoarele autovehiculelor.

Operații de întreținere impuse de conservarea acumulatoarelor electrice

● *Acumulatoarele acide cu plumb*

În timpul efectuării reparațiilor la instalațiile electrice, peste iarnă sau în alte situații, bateriile de acumulatoare se scot din funcțiune pentru o perioadă mai îndelungată. În tot acest interval se pune problema păstrării fără pericol de deteriorare.

Depozitarea și păstrarea se face după instrucțiuni amănunțite, întocmite în funcție de situația locală.

Durata de păstrare a acumulatorului, fără a fi utilizat, poate fi: scurtă, 3—12 săptămîni; mijloocie, 3—12 luni, mare, 1—2 ani și foarte mare, 2—4 ani. Locul de depozitare prezintă deosebită importanță pentru păstrarea acumulatoarelor. Este necesară o încăpere unde temperatura se menține fără variații bruște între + 5°C și +30°C, ferită de praf, umezeală și de razele soarelui. Este foarte indicată o cameră uscată la subsol. Corpurile de încălzit și curenții de ventilație nu trebuie să acționeze direct asupra materialelor depozitate.

Conservarea pentru o durată scurtă cuprinsă între 3 și 12 săptămîni, la acumulatoarele de rezervă, se realizează prin încărcarea periodică. Acumulatorul este încărcat pînă la apariția semnelor de sfîrșit de încărcare, se completează apoi electrolitul, se supraîncarcă, se spală, se usucă la exterior și apoi se depozitează deconectat de orice instalație electrică, într-o cameră corespunzătoare condițiilor descrise mai sus. După șase săptămîni acumulatorul este încărcat din nou, complet. Se constată, controlînd încărcarea, că acumulatorul în stare bună, depozitat în bune condiții, se descarcă la mai puțin de jumătate din capacitatea nominală. Dacă descărcarea este mai mare, se elimină cauzele care au provocat-o. Aceste cauze pot fi o izolare electrică exterioară defectuoasă sau un scurtcircuit accidental. Încărcarea următoare se va face la mai puțin de șase săptămîni. Un acumulator vechi se autodescarcă mai mult, iar păstrarea, în acest caz, se poate realiza numai pentru intervale scurte de timp. La fiecare încărcare se completează electrolitul cu apă distilată și se supraîncarcă pentru omogenizare.

La redarea în exploatare, acumulatorul se încarcă și se supraîncarcă pentru egalizare.

Bateriile noi, neutilizate, sînt conservate fără electrolit. La acumulatoarele uscat-încărcate elementele se etanșează înainte de depozitare. După asigurarea etanșeității cu rondele de carton sau alt material așezat sub dopurile capacelor, elementele se păstrează, pînă la 24 luni în condițiile menționate mai înainte.

Conservarea pentru o durată mijlocie, de 3—12 luni, a bateriilor de rezervă încărcate cu electrolit se face așa cum s-a arătat mai înainte. La șase luni se execută însă și un tratament de egalizare adică încărcare-descărcare-încărcare, completarea electrolitului, supraîncărcare pînă la simptomele sfîrșitului de încărcare. La fel se procedează și la redarea în exploatare.

Uneori, conservarea trebuie făcută pentru o durată mijlocie fără intervenții. În acest caz se procedează astfel: se încarcă și se supraîncarcă acumulatorul, se golește electrolitul și se înlocuiește cu apă distilată. Se încarcă din nou cu un curent egal cu 1/4 din curentul normal de încărcare. Se repetă operația dacă concentrația electrolitului a crescut, ajungînd la jumătate din concentrația normală. După șase luni se încarcă din nou cu un curent cu 1/4 din curentul normal de încărcare. Nivelul electrolitului se consideră normal, cînd acesta acoperă complet izolația dintre plăci. Electrolitul se completează cu apă distilată și se supraîncarcă, pentru omogenizarea concentrației. La repunerea în funcțiune, electrolitul folosit pentru conservare este înlocuit cu altul de concentrație normală, bateria se supune unei operații de egalizare, după care se trece la corectarea concentrației electrolitului și la supraîncărcare.

Conservarea pentru o durată mai mare, de 1—2 ani, a bateriilor de rezervă este legată de inconveniente mari. Una din metodele care pot fi aplicate este cea descrisă la păstrarea pentru durată mijlocie și anume, prin înlocuirea cu apă distilată a electrolitului și încărcări periodice.

Conservarea pe o durată lungă a unui acumulator de rezervă se face în condiții bune printr-o încărcare permanentă. Metoda constă în încărcarea cu un curent mic (prin aplicarea la bornele acumulatorului a unei tensiuni constante reduse) a cărui acțiune compensează autodescărcarea. Și în acest caz se începe cu un tratament de egalizare urmat de completarea electrolitului și de omogenizarea concentrațiilor, separarea de rețeaua de utilizare, curățirea și apoi depozitarea în condiții arătate anterior. Valoarea curentului necesar încărcării variază între 0,01 și 0,05 I_n, la o tensiune aplicată în borne de circa 2,15 V pe element. Ca regulă generală, valoarea curentului trebuie astfel aleasă încît concentrația electrolitului să rămînă neschimbată, încărcarea compensînd autodescărcarea, iar nivelul electrolitului să nu coboare, semn că încărcarea nu depășește autodescărcarea, provocînd electroliza apei din electrolit. Cînd se constată o scădere a concentrației electrolitului, se mărește tensiunea de încărcare permanentă la o valoare de (2,18—2,20) V/element.

Conservarea se face adeseori la locul de utilizare prin scoaterea din funcțiune a bateriei. În acest caz este necesar să se ia măsuri și anume: bateria trebuie deconectată complet, menținută curat pentru a-i asigura astfel o izolare electrică bună, iar circulația persoanelor, curenții de aer și schimbările de temperatură trebuiesc evitate.

Încărcarea permanentă nu trebuie întreruptă. Întreruperile rare, de cîteva ore, nu au o importanță prea mare, în schimb la întreruperile de mai multe ore și îndeosebi la cele de mai multe zile, trebuie observată comportarea bateriei.

În cursul păstrării prin încărcare permanentă se fac în mod periodic tratamente și anume: la trei luni o încărcare de egalizare, completarea electrolitului, supraîncărcarea; la șase luni se efectuează un tratament de egali-

zare. Curentul de încărcare și descărcare este cel normal atît în cazul tratamentelor de egalizare la trei și șase luni, cît și după întrerupere de cîteva zile a încărcării permanente.

Tratamentele periodice arată starea reală a bateriei și deci eficacitatea păstrării. Pe baza observării comportării bateriei în timpul tratamentelor periodice se poate aprecia dacă intervalele de trei și șase luni pot fi mărite sau trebuie micșorate.

Plăcile pozitive de mare suprafață se pretează fără inconveniente la încărcarea permanentă.

La plăcile pozitive pastate s-au observat unele efecte electrochimice la suprafața de atingere a grătarului cu pasta, urmat de coroziuni datorite valorii mici a curentului, ceea ce face ca metoda arătată să fie folosită numai în situații speciale. Încărcarea permanentă în acest caz este efectuată prin impulsuri comandate de un dispozitiv automat. Curentul este mai mare, iar pauzele sînt astfel reglate încît efectul încărcării este echivalent unei încărcări permanente obișnuite.

În condiții favorabile, cînd autodescărcarea este redusă și variațiile de temperatură sînt mici, conservarea prin încărcare permanentă poate fi prelungită, fără tratament, pînă la 12 luni.

Păstrarea pe o durată foarte lungă, de 2—4 ani, a bateriilor care trebuie scoase din funcțiune implică demontarea lor.

Bateriile noi pot fi păstrate la fel ca și cele pe o durată lungă, însă cu condiția ca toate prescripțiile menționate să fie riguros îndeplinite. Este de preferat ca bateriile ce trebuiesc scoase din funcțiune pe o durată lungă să nu fie depozitate, ci utilizate în alte instalații.

● *Acumulatoarele alcaline*

Conservarea acestor elemente se face mult mai ușor întrucît prin autodescărcare nu apare procesul de degradare ireversibilă a plăcilor. Acumulatoarele alcaline pot fi păstrate în stare încărcată, cu excepția acumulatoarelor Ni-Fe, sau complet descărcate, iar la repunerea lor în funcțiune se impune o încărcare completă, urmată de încărcări de egalizare.

După o conservare mai îndelungată, acumulatoarele cu ventil pot avea electrolitul carbonatat. În acest caz se înlocuiește cu electrolit nou, de densitate corespunzătoare.

Unii producători prescriu înlocuirea periodică a electrolitului după 12—18 luni de exploatare, așa că la scoaterea din funcțiune și conservarea acumulatoarelor se va avea în vedere și durata de exploatare de la ultima înlocuire de electrolit.

Acumulatoarele Ni-Fe (așa cum s-a arătat la § 1.4.2) se conservă numai în stare descărcată. După o descărcare completă se scurtcircuitează bornele, fiind mai ușoară atingerea capacității nominale în acest caz, decît în cazul unei autodescărcări lente. După aceste operații se completează nivelul cu apă distilată și se închid perfect bușoanele (ventilele). La repunerea în funcțiune (necondiționată de timp) se atinge capacitatea nominală printr-o încărcare cu $I = 0{,}05\ C_5$, aproximativ 60 h.

Acumulatoarele Ag-Zn se pot conserva foarte bine în stare încărcată (cu sau fără electrolit). Nu se recomandă conservarea în stare uscat-descărcată, electrozii fiind foarte fragili în această stare. După perioada de conservare, dacă sînt fără electrolit, se introduce electrolit de 40% (hidroxid de potasiu

chimic pur), dacă nu sînt alte indicații. Elementele uscat-încărcate, conservate la temperaturi mai mici de 32°C, după 4 ani se pot pune în funcțiune la cîteva ore după umplere cu electrolit, fără nici o încărcare suplimentară, autodescărcarea fiind neglijabilă. Dacă s-au conservat elemente încărcate cu electrolit, la repunerea în funcțiune se face o descărcare cu I_{10} pînă la 0,5 V/element. Urmează o încărcare cu tensiune constantă timp de 15—20 ore, avînd grijă ca valoarea inițială a curentului să nu depășească I_{10}, iar cea finală 0,3 I_{10}. După un repaus de 2 h, tensiunea în circuit deschis va fi 1,85 V/element, valoare care trebuie să rămînă neschimbată și după un repaus de 48 h. În acest caz elementele se consideră bune și pot fi utilizate.

Acumulatoarele Ag-Cd se conservă deosebit de bine în stare încărcată (uscate sau cu electrolit). Acumulatoarele uscat-încărcate după 3—4 ani de conservare în această stare se pun în funcțiune prin simplă umplere cu electrolit [hidroxid de potasiu de (30—40)% dacă instrucțiunile producătorului nu indică altă valoare].

5.4. FUNCȚIONAREA ANORMALĂ, INDICII, CAUZE ȘI REMEDII

Controlul periodic, operațiile de întreținere și revizuire, pot asigura o bună funcționare acumulatoarelor electrice. Acumulatorul în sine este complex, iar exploatarea lui ridică probleme care impun o bună cunoaștere a fenomenelor legate de încărcare-descărcare, de intensitatea și profunzimea solicitărilor. Această cunoaștere implică pe lîngă o pregătire teoretică adecvată și o experiență acumulată în timp. Pentru personalul de întreținere care nu are experiența necesară sau puterea de sinteză pentru o diagnoză corectă și rapidă, am prezentat succint, în tabelul 5.9 manifestările anormale, cauzele care le pot provoca și am indicat și remediile corespunzătoare, atît pentru acumulatoarele acide cît și pentru cele alcaline.

Tabelul 5.9

Manifestări funcționale anormale; cauze și remedii

Fenomenul observat	Cauze	Remedieri
1	2	3
A. Acumulatoare acide cu electrozi de plumb		
Deversări de electrolit	1. Nivel prea ridicat și presiunea gazelor îl împinge afară 2. Capac fisurat sau etanșare necorespunzătoare 3. Bateria fixată incorect în bride, cu joc exagerat	1. Scoaterea electrolitului pînă la nivelul prescris 2. Se înlocuiește capacul, sau se reface etanșarea 3. Se fixează corect și se strîng bridele

Tabelul 5.9 (continuare)

1	2	3
Denivelări exagerate de electrolit de la un element la altul	4. Vas fisurat 5. Sulfatare. La încărcare încălziri exagerate cu degajări intense de gaze	4. Înlocuirea vasului 5. Tratament de desulfatare sau în cazuri extreme înlocuirea elementului
Spumă albicioasă la nivelul electrolitului	6. Separatoare noi	6. Fenomenul dispare de la sine după cîteva cicluri
Electrolit colorat	7. Impurificări	7. Analiza electrolitului și înlocuirea lui dacă se constată elemente nocive
Densitatea electrolitului prea mare	8. S-a refăcut nivelul cu acid sulfuric în loc de apă distilată	8. Scoaterea unei cantități de electrolit și adăugarea unui volum egal de apă distilată
Nivelul electrolitului scade exagerat de repede la toate elementele	9. Curenți de încărcare prea mari supraîncărcări exagerate	9. Verificarea releului de limitare a tensiunii (la încărcare sub tensiune constantă) sau reducerea curentului la încărcarea cu c.c. Verificarea aparatelor de control
Electrolit cu densitate mai mică la unele elemente	10. Pierderi mici de electrolit, neobservate, înlocuite cu apă	10. Depistarea pierderilor și înlăturarea lor
La încărcare densitatea electrolitului nu crește la valoarea normală	11. Scurgeri de curent la masă, datorită circuitelor parazite provocate de izolația deteriorată	11. Curățirea de electrolit și depuneri
	12. Polaritate inversată sau scurtcircuit	12. Controlul polarității de la un element la altul; înlăturarea scurtcircuitelor sau înlocuirea elementului
	13. Încărcare insuficientă	13. Controlul încărcării și tratament de egalizare
La descărcarea normală, tensiunea bateriei mult mai redusă decît în mod obișnuit	14. Căderea de tensiune în conexiunile slăbite sau deteriorate	14. Curățarea contactelor și strîngerea șuruburilor, sau refacerea sudurilor
	15. Temperatura prea scăzută spații neîncălzite) v. pct. 4 v. pct. 5 v. pct. 11	15. Asigurarea temperaturii normale de lucru v. pct. 4 v. pct. 5 v. pct. 11
Tensiune mai mică la descărcare și mai mare la încărcare, în comparație cu valorile anterioare	16. Elementele înlocuite, ca separatoare noi, au rezistență inițială mi mare v. pct. 4 v. pct. 12 v. pct. 15	16. Se remediază după cîteva cicluri v. pct. 4 v. pct. 12 v. pct. 15
Tensiune și densitate redusă, în repaus	v. pct. 4 v. pct. 5	v. pct. 4 v. pct. 5
Tensiune mică și la încărcare și la descărcare	v. pct 12	v. pct. 12

Tabelul 5.9 (continuare)

1	2	3
Tensiune nulă	17. Descărcări exagerate la elementele cu pierdere de capacitate neobservată 18. Autodescărcare după perioade lungi de repaus v. pct 4 v. pct 5	17. Tratament de desulfatare, eventual înlocuirea elementelor respective 18. Încărcare normală şi tratament de egalizare v. pct 4 v. pct 5
Tensiune inversă	v. pct 12	v. pct 12
Tensiune mai mare la încărcare, descărcare şi repaus	v. pct. 8	v. pct 8
Tensiune normală la începutul descărcării şi mai mică decît de obicei, la sfîrşit	19. Variaţia curentului de descărcare sau a temperaturii	19. Controlul încărcării, descărcării şi temperaturii
Tensiunea are valori neobişnuite	20. Sulfatare deosebit de profundă sau electrolitul foarte rece	20. Încărcare controlată, încălzirea spaţiului de lucru, desulfatare sau înlocuirea elementului în cauză
Capacitate iniţială sub valoarea normală, la un regim dat şi controlat	21. Punerea în funcţiune incompletă	21. Încărcări şi descărcări normale, controlate, cu I-constant, pînă la atingerea capacităţii
Capacitate redusă sub un regim dat	22. Degradarea plăcilor pozitive (rez. V+) 23. Compactizarea plăcilor negative (rez. V—) 24. Nivelul electrolitului sub nivelul plăcilor 25. Densitatea electrolitului necorespunzătoare v. pct. 4 v. pct. 15	22. Înlocuirea plăcilor sau a elementului 23. Idem 24. Refacerea nivelului şi tratament de egalizare 25. Cercetarea densităţii electrolitului v. pct. 4 v. pct. 15
Capacitate mărită pentru un regim dat	26. Cantitate sau densitate prea mare de electrolit 27. Temperatura de funcţionare prea ridicată 28. Mărirea volumului masei active prin coroziunea grătarelor	26. Refacerea nivelului şi a densităţii 27. Oprirea descărcării sau reducerea curentului 28. Pregătirea unor elemente în vederea înlocuirii lor
Temperatura de funcţionare mai mare	v. pct. 4 v. pct. 9 v. pct. 24	v. pct. 4 v. pct. 9 v. pct. 24
Curentul bateriei întrerupt	29. Legături de înseriere întrerupte; un grup de plăci desprins din punte datorită sudurii defectuoase şi coroziunii	29. Depistarea elementului respectiv; refacerea legăturii sau înlocuirea lui
Legături de înseriere exagerat de calde	v. pct. 14	v. pct. 14

Tabelul 5.9 (continuare)

1	2	3
Degajare de gaze în timpul descărcării sau în repaus la 2—3 ore după întreruperea încărcării	v. pct. 7	v. pct. 7
Degajări puternice de gaze la începutul încărcării	v. pct. 4 v. pct. 9	v. pct. 4 v. pct. 9
Autodescărcări exagerate	30. Nivelul nămolului atinge şi scurtcircuitează electrozii	30. Golirea electrolitului, eliminarea nămolului prin spălare, încărcarea completă, cu curenţi reduşi; înlocuirea elementului sau bateriei.
Capace bombate sau ridicate din adezivul de etanşare	31. Creşterea exagerată a grupurilor de plăci pozitive datorită supraîncărcărilor sau prezenţei acidului acetic în electrolit	31. Înlocuirea elementelor respective (sau numai schimbarea grupului de plăci pozitive, dacă este posibil); înlocuirea electrolitului
Elemente degradate de o explozie	32. Orificiul de evacuare a gazelor obturat; explozia amestecului de hidrogen şi aer de sub capac datorită unei scîntei provocate de contactul imperfect al unei plăci în punte	32. Înlocuirea elementelor respective sau a bateriei modul

B. Acumulatoare alcaline cu ventil

Deversări de electrolit	1. Nivel prea ridicat sau încărcare cu curenţi prea mari	1. Se corectează densitatea şi se efectuează încărcări de egalizare
Concentraţia electrolitului exagerat de mare	2. Completările de nivel făcute cu soluţie de KOH în loc de apă distilată	2. Se corectează densitatea şi se efectuează încărcări de egalizare
Concentraţia electrolitului prea mică	3. Electrolitul scurs datorită nivelului ridicat sau încărcărilo exagerate a fost completat cu apă	3. Se corectează densitatea şi se încarcă
Temperatura electrolitului exagerat de mare	4. Curentul de încărcare prea mare; supraîncărcări prelungite	4. Se corectează valoarea curentului şi se opreşte încărcarea la timp
	5. Electrolit impurificat sau prea vechi (carbonatat)	5. Se face analiza şi se înlocuieşte electrolitul
	6. Legături slăbite şi transmiterea căldurii prin vasul metalic	6. Se curăţă şi se strîng legăturile

Tabelul 5.9 (continuare)

1	2	3
Electrolit colorat (roşietic)	7. Impurificare cu acid sulfuric la completarea nivelului	7. Înlocuirea electrolitului, cu soluţia de rezervă. În lispa acesteia, după golirea electrolitului se spală de două ori cu apă distilată şi se lasă plin cu a doua apă pînă la procurarea electrolitului
Electrolitul de culoare negricioasă	8. Impurificare cu masă activă	8. Nu constitue un defect; se poate folosi în continuare
Oxidări ale exteriorului	9. Electrolitul deversat în prezenţa umidităţii atmosferice	9. Se neutralizează, se usucă, se curăţă cu şmirghel fin şi se păstrează uscată bateria
Spumă persistentă la suprafaţa electrolitului	10. Impurificarea electrolitului cu grăsimi şi încărcare cu curenţi mari (temperatură ridicată)	10. Înlocuirea electrolitului, după îndepărtarea spumei din exterior prin spălare
Tensiune prea ridicată la încărcare	11. Contacte imperfecte	11. Se măsoară căderea de tensiune în conexiuni, se curăţă şi se strîng contactele
	12. Temperatura prea scăzută (la Ni-Fe)	12. Se măreşte temperatura ambiantă
	13. Curent de încărcare exagerat de mare	13. Se reduce valoarea curentului de încărcare
Tensiune prea mică la descărcare	14. Elemente cu inversări de polaritate	14. Încărcarea separată cu refacerea polarităţii
	15. Nivelul electrolitului sub marginea superioară a plăcilor	15. Corectarea nivelului
	16. Izolaţie necorespunzătoare	16. Se reface izolaţia
La descărcare tensiunea scade repede	17. Încărcare incompletă	17. Se efectuează o încărcare completă
	18. Electrolit impurificat v. pct. 16	18. Se analizează, la nevoie se înlocuieşte v. pct. 16
Tensiunea în repaus nulă	19. Scurtcircuit exterior	19. Se identifică şi se înlătură
	20. Scurtcircuit interior, provocat de deformarea plăcilor sau folosirea unui electrolit de concentraţie prea ridicată, timp îndelungat, cu degradarea separatorilor	20. Nu se poate remedia; se înlocuieşte elementul
Tensiuni şi capacităţi neuniforme la diferitele elemente	21. Izolaţie redusă între elemente sau între elemente şi masă	21. Se remediază izolaţia
	22. Prizele de tensiuni intermediare provoacă descărcări neuniforme	22. Se suprimă prizele intermediare. Se încarcă cu I_5 timp de 15 h
Capacitate micşorată	23. Repetate încărcări incomplete	23. Descărcare cu I_5 pînă la 0,5 V/element, încărcare cu I_5 15 h, urmată de o descărcare cu I_5 pînă la 1 V/element, urmată de o încărcare cu I_5 timp de 7 h

Tabelul 5.9 (continuare)

1	2	3
	24. Impurificarea electrolitului v. pct. 15	24. Analiză de laborator și înlocuire v. pct. 15
Încărcarea durează prea mult	25. Descărcări prea adînci	25. Se face o încărcare completă, controlată
	26. Se pierde curent în circuite parazite	26. Se curăță elementele și se elimină pierderile parazite
Consum exagerat de apă distilată	27. Vas fisurat	27. Se înlocuiește vasul sau elementul
	28. Supraîncărcări prelungite	28. Se limitează încărcarea
Degajare de gaze în repaus	29. Se întîlnește la elementele Ni-Fe. La temperatură ridicată fierul intră în reacție cu electrolitul și se degajă hidrogen	29. Se reduce temperatura și se previne pe viitor creșterea ei

6.
REPARAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

Repararea acumulatoarelor electrice presupune posibilitatea de a desface un element sau o baterie în părțile sale componente, de a corecta un defect sau de a înlocui reperele deteriorate, refăcînd întregul ansamblu și asigurîndu-i o funcționalitate normală. În trecut, cînd toate acumulatoarele, și în special cele acide erau „reparabile", atelierele de reparații aveau un aport în prelungirea medie a duratei de viață echivalent cu cel al fabricației primare. Pe măsură ce acumulatoarele modernizate, în carcase de material plastic termosudabile, dotate cu membrane separatoare microporoase de tip poșetă, asigură o durată medie de viață ridicată, operațiile de reparare sînt și dificile și practic nerentabile. Acumulatoarele etanșe și fără întreținere au restrîns și mai mult aria reparabilității acumulatoarelor.

Totuși, acumulatoarele destinate tracțiunii și utilizărilor staționare, din elemnete individuale, de mare capacitate și cu durată mare de viață, implică operații de remediere și uneori de reparații capitale, justificate și tehnic și economic.

Reparațiile trebuiesc însă efectuate organizat, cu o dotare minimă specifică și personal cu pregătire tehnică și experiență în domeniu.

6.1. ORGANIZAREA REPARAȚIILOR PENTRU ACUMULATOARELE ACIDE CU PLUMB

Defectele acumulatoarelor sînt variate și numai un diagnostician cu experiență le poate identifica. În general ele pot fi clasificate:

— stări de funcționare anormală care se pot elimina printr-un tratament adecvat de încărcare-descărcare;

— defecte ușor de înlocuit, prin reparații mici (înlocuiri sau recondiționări de repere accesorii);

— degradări de repere care cer dezmembrarea acumulatorului și schimbarea lor (în general separatoare sau grupuri de plăci);

— degradări care implică reparații capitale sau înlocuirea completă a unor elemente.

Pentru identificarea defectelor, clasificarea reparațiilor și stabilirea oportunității lor, pentru executarea lucrărilor de reparare, pentru finisarea lor și controlul final este nevoie de un atelier corespunzător și o activitate organizată.

6.1.1. ATELIERUL DE REPARAȚII

Condițiile grele de lucru la repararea acumulatoarelor, datorită greutăților de manevrat și toxicității materialelor, impun o construcție bine studiată a atelierului.

Pe baza prescripțiilor de proiectare și exploatare tehnică a rețelelor electrice, se pot stabili cîteva puncte de vedere referitoare la proiectarea unui atelier de reparații.

Se consideră cazul unui atelier de reparare a acumulatoarelor pentru autovehicule și pentru tracțiune, de importanță mijlocie.

Lucrările se execută într-o anumită succesiune, cum este cea reprezentată în schema din figura 6.1. Mărimea depozitelor de primire și livrare de piese reparate depinde de volumul de lucrări necesare în raport cu posibilitățile atelierului. Aceste depozite îngăduie efectuarea lucrărilor în flux continuu.

Atelierele destinate reparării acumulatoarelor cu plăci de plumb de diverse categorii pot funcționa împreună, dar celelalte lucrări (fierărie, mecanică, electricitate, vopsitorie) nu trebuie efectuate în același mediu de mare toxicitate.

Controlul eficace al încărcării cere măsurări și observații dese la fiecare element al bateriei, adică prezență îndelungată lîngă baterie. Ventilația stației de încărcare împiedică ieșirea ceții de acid sulfuric în alte încăperi, dar nu poate proteja pe lucrătorul care se apleacă asupra bateriei. Rezultă pericolul îmbolnăvirilor profesionale. Folosirea măștilor individuale, a izolatoarelor de mediu, a bancurilor de încărcare ventilate, oferă soluții cu oarecare eficacitate. Mesele de încărcare de construcții asemănătoare nișelor laboratoarelor de analize chimice sînt recomandate și folosirea lor trebuie generalizată la lucrări care cer multe măsurări. Aparatele de măsură închise etanș pot fi folosite fără deteriorări.

Înălțimea atelierelor și a stațiilor de încărcare trebuie să corespundă normativelor. Pentru cele din urmă înălțimea minimă este de 2,1 m.

Pereții, plafonul și ușile se acoperă cu vopsea antiacidă, ușor de spălat cu furtunul de apă.

Atelierul trebuie să ofere condiții de păstrat ordine și curățenie, indispensabile unui mediu nociv, precum și lumină, încălzire și ventilație corespunzătoare. Pardoseala trebuie să fie rezistentă la acizi, solidă pentru a putea suporta greutatea acumulatoarelor, prevăzută cu sifon de scurgere și

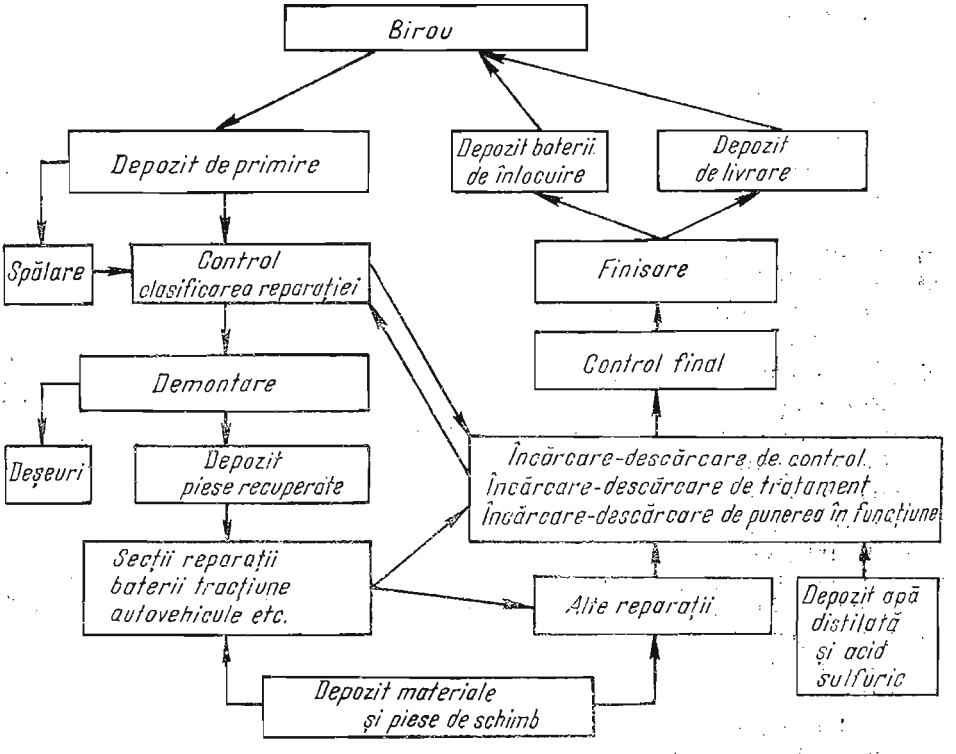


Fig. 6.1. Schema organizatorică pentru un atelier de reparații.

înclinată suficient ca spălarea rapidă și frecventă cu furtunul să fie posibilă. Scurgerea prin tuburi de bazalt trebuie să conducă la decantor. Se atrage atenția că un contact prelungit cu acid diluat este mai periculos decît contactul scurt cu acid concentrat. Diferitele încăperi nu trebuie să se găsească la diferențe mari de înălțime, să nu aibă praguri pentru a permite transportul bateriilor cu căruciorul de mînă de la un loc la altul.

Pardoseala acoperită cu asfalt oferă condiții bune dacă asfaltul este tare. Pardoseala poate fi acoperită cu cărămizi refractare ale căror rosturi se umplu cu asfalt foarte cald, după încălzirea cărămizilor cu aparatul de sudură. Dușumelele de lemn existente, pot fi acoperite cu mai multe straturi de vopsea pe bază de bitum. Se folosesc cu mult succes grătare de lemn lîngă locurile de lucru. Placarea cu dale ceramice sau gresie antiacidă reprezintă o soluție bună, pentru pardoseală.

Dotări minime ale atelierului de reparații

• **Sursele de curent continuu (redresoare)** sînt adaptate tipurilor de acumulatoare și factorului mediu de simultaneitate, respectiv numărul mediu al diverselor tipuri care trebuiesc încărcate în același timp. Se folosește fie încărcarea sub tensiune constantă (pentru încărcări simple, care nu pun

probleme), fie cea sub curent constant pentru încărcări de capacitate care trebuiesc riguros controlate. Elementele defecte detașate din bateriile de tracțiune sînt de obicei în număr mic și cer tensiuni mici, dar curenți mari. Încărcarea lor se face adesea individual.

La încărcarea bateriilor cu trei sau șase elemente (ale autovehiculelor), tensiunea sursei se alege după modul de încărcare a bateriilor. Dacă numărul de baterii de același tip sau tipuri de capacitate apropiată este mare, se încarcă în serie mai multe baterii și se alege astfel o sursă de tensiune mai mare, cînd numărul de baterii este mic, nu se poate aștepta sosirea mai multor baterii asemănătoare pentru a putea fi puse la încărcare, ci trebuie încărcate separat, tensiunea sursei va avea deci o valoare mai mică.

Curentul de încărcare furnizat de sursă trebuie să satisfacă atît necesitățile celui mai mic acumulator, cît și a celui mai mare.

Rezistențele. Acestea sînt întrebuințate la încărcarea sub tensiune constantă cu valori fixe, la descărcarea de control cu curent constant și sînt de obicei reglabile. Se recomandă ca atelierul să fie dotat de la început cu rezistențele necesare în raport cu numărul și caracteristicile acumulatoarelor de reparat. Construcția rezistențelor poate fi simplă: rame metalice purtînd role de porțelan cu conductorul de rezistență, (adeseori sîrmă simplă de oțel), trecut în zigzag de la o rolă la alta, rolele servind doar ca suport. În locul reostatelor cu cursor poate fi aplicată soluția din figura 6.2, întreruptoarele unipolare folosite fiind de tipul obișnuit cu pîrghie. Reostatele cu apă nu sînt recomandabile în atelierele de reparații, deoarece din pricina electrolizei, curentul nu poate fi menținut constant.

Locuri, bancuri de lucru și de încărcare, dispozitive de ridicare și transport. Operațiile în procesul de reparare a acumulatoarelor transportabile, cînd defectul este evident de la început, au loc în următoarea succesiune: spălare, curățare, uscare, demontare, înlocuirea de piese, remontare, încărcare, finisare.

Spălarea poate fi efectuată în bune condiții pe o masă scundă lîngă un sifon de pardoseală.

Demontarea și remontarea cer bancuri de lucru a căror înălțime depinde de lucrările de executat la baterie.

Lucrătorul trebuie să poată găuri legăturile, să scoată capacele și grupurile de plăci etc., cu corpul și brațele în poziții normale.

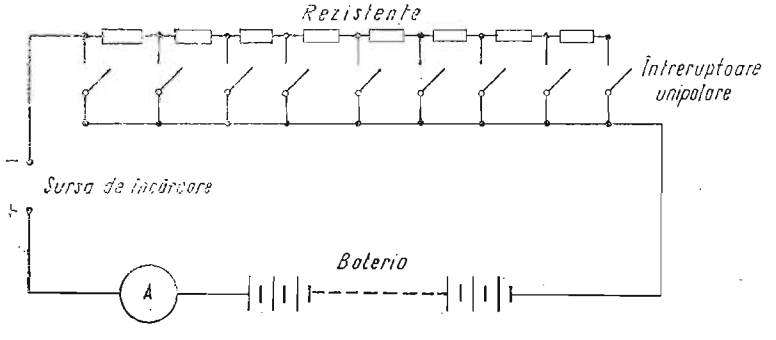


Fig. 6.2. Schema unui circuit de încărcare cu rezistențe adiționale.

Găurirea cu mașina electrică de mînă cere ca bateria să fie așezată pe un banc scund; desfacerea înșurubărilor se execută mai bine cu corpul drept, bateria fiind așezată pe un banc mai ridicat. Înălțimea bancului de lucru trebuie astfel să rezulte din numărul și felul operațiilor de executat.

Scoaterea din vas, pe bancul de lucru, a plăcilor acumulatoarelor transportabile se face doar cînd plăcile sînt în stare bună sau sînt reparabile. Plăcile foarte uzate, cele pozitive totdeauna și cele negative uneori, sînt sfărîmicioase și nu pot fi scoase din vas fără a fi rupte. În această stare, plăcile împreună cu separatoarele și nămolul de materie activă din fundul vaselor se depozitează ca deșeu recuperabil într-un loc închis, pentru a evita răspîndirea oxizilor de plumb, foarte toxici. Este recomandabil ca operația de scoatere din vase a plăcilor sfărîmate și spălarea vasului să fie efectuate separat de atelier, pe un planșeu de beton.

Un banc pentru operații multiple folosite în atelierele mici este reprezentat în figura 6.3. Suprafața de lucru este acoperită cu tablă inoxidabilă de cel puțin 5 mm grosime, înclinată pentru scurgerea electrolitului sau a apei de spălare, cu o streașină la marginea de picurare. Într-o parte, bancul are o porțiune perforată (cu găuri de 8—10 mm diametru) deasupra unui sertar în scopul colectării materiei active ce se desprinde. În conformitate cu prescripțiile sanitare, bancul trebuie ventilat la nivelul planului de lucru, prin exhaustare.

Bancul de turnare a adezivului de etanșare (fig. 6.4), pentru atelierele mici, unde încălzirea adezivului se face în cantități reduse, poate avea o hotă de ventilație redusă. În alte cazuri, hota ventilației acoperă tot bancul, încălzirea adezivului efectuîndu-se separat în recipiente anume construite.

Îndepărtarea electrolitului uzat și impurificat, conținînd în suspensie oxizi de plumb, se face prin canale de bazalt ca să nu se producă stricăciuni, datorită acțiunii corozive a acidului sulfuric și să nu se piardă materialele recuperabile. Oxizii de plumb și părțile metalice trebuie reținute în

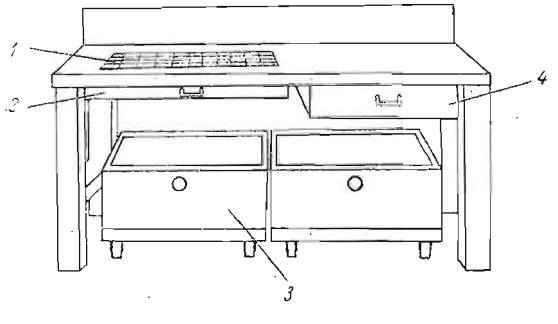


Fig. 6.3. Banc de lucru:
1 — grilă metalică (inox); *2* — sertar pentru colectat deșeuri; *3* — containere cărucior; *4* — sertar pentru scule.

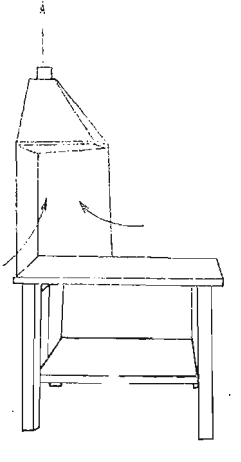


Fig. 6.4. Banc de lucru cu hotă pentru turnat adezivi de etanșare.

decantoare, iar aciditatea apelor reziduale trebuie neutralizată înaintea scurgerii lor în canalele obişnuite de beton. În figura 6.5 este reprezentată secţiunea unui decantor de ape reziduale conţinînd oxizi de plumb.

La încărcare bateriile se aşază pe rafturi de lemn izolate (fig. 6.6), montate în camere separate, ventilate natural sau artificial.

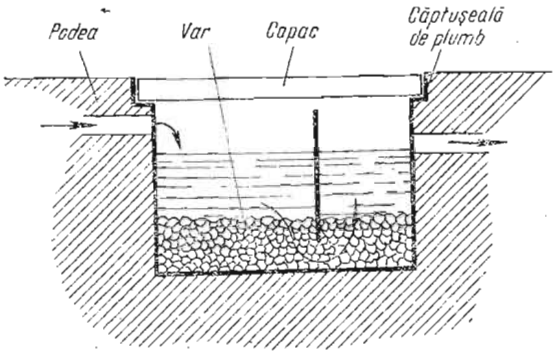


Fig. 6.5. Decantor pentru deşeuri de plumb cu acid, cu strat neutralizator.

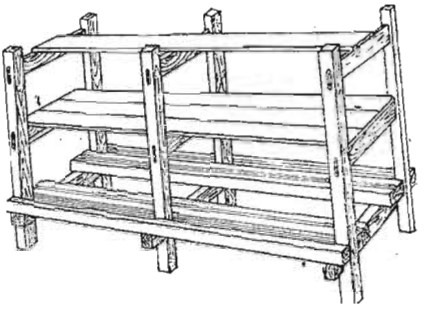


Fig. 6.6. Rafturi de lemn, protejate antiacid, pentru plasarea acumulatoarelor (etajat) la încărcare.

Descărcarea controlată cere un loc anumit în afara sălii de încărcare şi mese scunde ca la spălare, dacă se fac măsurări de precizie. Finisarea, vopsirea, curăţirea, ungerea conexiunilor etc. se face pe mese de lemn de dimensiuni potrivite bateriei.

Transportul acumulatoarelor între fazele operative, de la un banc la altul (pentru deplasări scurte la acelaşi nivel faţă de pardoseală), se face cu mese-cărucior pe roţi cu diametru mic, orientabile pe pivot (fig. 6.7).

Dispozitivele de ridicare sînt necesare îndată ce este vorba de baterii de tracţiune şi oricum la greutăţi de peste (80—90) kgf.

• **Maşina electrică de găurit cu coloană** este o maşină-unealtă deosebit de folositoare atît pentru uşurarea muncii, cît mai ales datorită calităţii lucrului. Ea este necesară pentru găurirea polilor în vederea scoaterii legăturilor sudate, a pieselor recondiţionate sau a armăturilor de oţel ale cutiilor de asamblare a bateriilor etc. Se poate folosi, cu mai puţină precizie, orice maşină de găurit portabilă.

Sînt necesare în general găuri, de diametre pînă la 8 mm, în oţel şi pînă la 20 mm, în plumb, efectuate cu aceeaşi maşină de găurit.

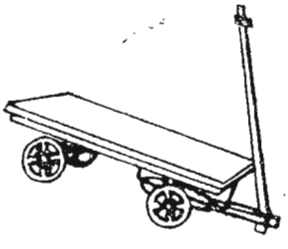


Fig. 6.7. Cărucior platformă pentru transportul interfazic al acumulatoarelor, la reparaţii.

• **Aparatul de sudare** se foloseşte de obicei cu vapori de benzină sau alte gaze lichefiate şi oxigen. Dacă sudarea se execută într-un loc fix, butelia de oxigen, cea cu gaze sau rezervorul de benzină se ataşează prin bride de un banc de lemn. În caz contrar se fixează pe un cărucior anume construit. Suflaiul aparatului este prevăzut cu becuri de diametre diferite, pentru a putea realiza flăcări de forma şi temperatura necesară diferitelor cazuri.

Sudarea electrică, avînd ca sursă un acumulator de tensiune mică, de construcție proprie descărcărilor de șoc, este folosită adesea cu rezultate satisfăcătoare. Temperatura rezultată fiind foarte ridicată (temperatura de fierbere a plumbului este de peste 1 525°C), se produc vapori de plumb foarte toxici, ceea ce face să nu fie permisă această operație fără mijloace speciale de protecție a muncitorului.

Sudarea efectuată cu lampa de benzină nu dă rezultate bune decît la operații secundare, iar cu ciocanul de lipit nu se pot realiza îmbinări sigure, la acumulatoare.

• **Cazanul adezivului de etanșare** este un recipient încălzit electric sau cu gaze, construit astfel încît materialul bituminos de bază să nu se poată aprinde și să nu răspîndească gaze. Cazanul este așezat lîngă bancul unde se etanșează capacele. Adezivul se scoate din cazan cu canciocul direct sau printr-un robinet de scurgere, dacă acesta poate fi încălzit separat pentru a i se împiedica blocarea.

Capacitatea cazanului depinde de consumul de adeziv; aceasta nu depășește în general (15—20) l.

Adezivul de etanșare a capacelor vaselor de sticlă sau material plastic are o temperatură de topire mai mică decît cea pentru vasele de ebonită, pentru a preîntîmpina spargerile sau deformările.

Se folosesc cazane separate pentru fiecare fel de adeziv. Topirea adezivului se controlează cu termometrul, deoarece o temperatură ridicată îi poate micșora calitatea.

• **Distilator, epurator.** Aprovizionarea cu apă de puritate corespunzătoare are o importanță deosebită pentru durata de funcționare a acumulatoarelor. Producerea și depozitarea apei pentru acumulatoare impun o preocupare aparte.

Distilatorul de apă este format din cazanul fierbător și serpentina de răcire din cupru, cositorite. Uneori serpentina este din staniu. Apa distilată se păstrează în depozite căptușite cu plumb, bine închise sau în damigene.

O metodă de preparare a apei pentru acumulatoare este și epurarea sau dedurizarea prin schimbători de ioni (demineralizare).

Operația de diluare a acidului sulfuric la prepararea soluțiilor de diferite densități se face în vase care suportă variații mari de temperatură, de pildă vase de lemn căptușite cu plumb, vase ceramice sau materiale plastice rezistente, turnînd acidul concentrat în apă și agitînd continuu cu o vergea de sticlă sau de ebonită.

Acidul sulfuric diluat se păstrează la fel ca apa pentru acumulatoare.

Cantitățile mari de acid sulfuric diluat se pot realiza în instalații prevăzute cu pompe și recipiente de amestec și răcire.

• **Pompa de nămol.** În atelierul de reparații este rareori nevoie de o asemenea pompă, deoarece scoaterea nămolului din vasele elementelor transportabile se face de obicei, bineînțeles după scoaterea plăcilor, prin răsturnarea și spălarea vasului la locul de colectare a deșeurilor.

Pompa (fig. 6.8) evacuează nămolul din fundul vaselor staționare aflate în exploatare, putînd fi folosită și la transvazarea de cantități importante de electrolit, la egalizarea concentrațiilor sau la diluarea acidului sulfuric.

• **Instrumente de măsurat.** Încărcarea, descărcarea și identificarea defectelor bateriilor cer instrumentele de măsurat și de control descrise mai

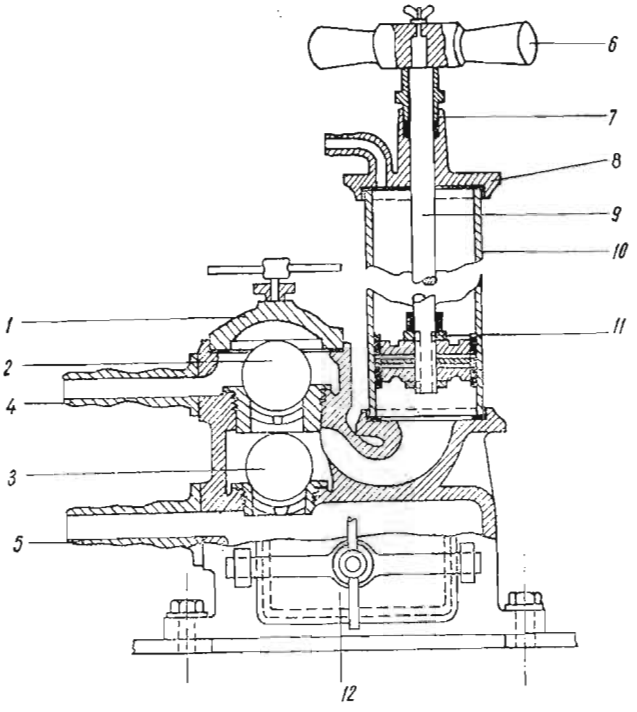


Fig. 6.8. Pompă pentru evacuarea depunerilor de nămol din vasele de capacitate mare:

1 — capac,; *2*, *3*, *4* şi *5* — ventile şi ştuţuri pentru refulare şi aspiraţie; *6* — mîner; *7* — presetupă; *8* — capacul cilindrului; *9* — tija pistonului; *10* — cilindru transparent; *11* — piston; *12* — capac de curăţire.

înainte. În multe cazuri pentru determinarea exactă a tensiunii, densităţii etc., sînt necesare instrumente de precizie superioare celor folosite în exploatare.

• **Scule.** Pe lîngă sculele descrise la lucrările de întreţinere şi în afara sculelor de mînă obişnuite la lucrări simple de fierărie, tîmplărie, lăcătuşărie, sînt necesare scule specifice atelierului de reparare a acumulatoarelor cu plăci de plumb. Specializarea atelierului constă tocmai în pregătirea sculelor de formă şi mărime potrivită diverselor tipuri de acumulatoare. Trebuie evitată folosirea sculelor la întîmplare, de la un tip la altul. Din aceste scule speciale fac parte:

• **Cuţitul** (fig. 6.9) cu ajutorul căruia se desprinde adezivul de etanşare la demontarea capacelor. Cuţitul este încălzit la o flacără oarecare, el poate fi încălzit şi cu o rezistenţă electrică.

• **Şpacul obişnuit,** plumbuit, serveşte la degajarea plăcilor unui grup, demontat pentru căutarea scurtcircuitelor sau înlocuirea separatoarelor, operaţie arătată în figura 6.17.

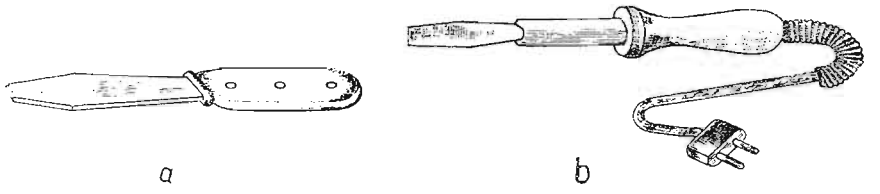


Fig. 6.9. Cuțite pentru desprins adezivul:
a — cuțit simplu; *b* — cuțit cu încălzire electrică.

• **Cleștele cu gura lată** și cîrligele cu talpă (fig. 6.10) permit scoaterea unui vas de ebonită din baterie. Gura cleștelui este lată, dar subțire pentru a putea pătrunde între două elemente alăturate pentru ca, prinzînd porțiuni mai mari din pereții vasului, să-i evite spargerea, ebonita fiind casantă. Cîrligele cu talpă fixează bateria de sol în timpul operației.

• **Cleștele cu gura rotundă** (fig. 6.11*a*), pentru scoaterea grupurilor de plăci din elementele mai mari, este aplicat pe polii punților. La acumulatoarele mijlocii și mici poate fi cu mînere simple de cleşte obișnuit. Gura rotundă se fasonează după forma și mărimea polilor. Suprafața interioară a gurii este aspră. Se folosesc concomitent doi cleşti, aplicați pe cei doi poli ai elementului.

• **Cleștele de tinichigiu** (fig. 6.11, *b*) prinde și îndoaie tabla de plumb a căpușelilor, la confecționarea și repararea lor.

• Cleștele tăietor (fig. 6.11, *c*) are gura tăietoare prinsă în șuruburi, astfel încît cu lame tăietoare de forme potrivite scopului se pot face, cu un singur cleşte, tăieri de grosimi și lungimi diferite, și ușurează astfel și ascuțirea gurii tăietoare.

• **Presa de mînă** este construită ca o menghină paralelă în care se strîng grupurile de plăci împreună cu separatoarele înainte de montare. Această operație permite introducerea fără joc a plăcilor în vas, la bateriile acumulatoarelor pentru autovehicule sau a celor de tracțiune și îndeplinește în acest fel una din condițiile care asigură acestor acumulatoare o durată mare de funcționare.

• **Șabloanele de poziție** și de limitare a sudurii sînt larg întrebuințate (fig. 6.12). Șabloanele se confecționează din oțel obișnuit, ele poartă semne de tip și poziție și trebuie ferite de lovituri.

• **Oală, lingură de oțel (fontă), recipiente de topire a plumbului** de turnat în cochilii pentru obținerea de vergele de sudură sau piese de schimb.

• **Cochilii** de oțel în care se toarnă unele piese de schimb (punți, legături etc.).

• **Bătătorul de lemn** de esență tare, avînd formă și dimensiuni potrivite, folosit pentru îndreptarea foilor de plumb laminat, la confecționarea și așezarea căptușelilor vaselor de lemn.

• **Trusa de reactivi** (figura 5.34) permite determinarea calitativă a impurităților frecvente (clor și fier) în apa pentru acumulatoare, în acidul sulfuric din damigene și în electrolitul din vasele acumulatoarelor. Trusa conține o lampă de spirt cu fitil, un flacon picurător cu soluție apoasă de

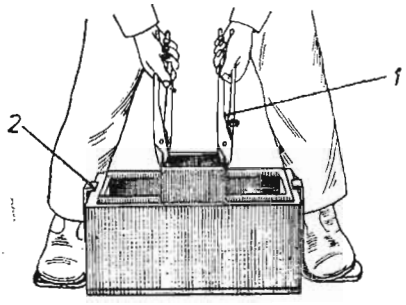


Fig. 6.10. Scoaterea vaselor unicelulare din cutia container a bateriei:
1 — cleşte de prins vasul; *2* — cîrlige de fixare baterie.

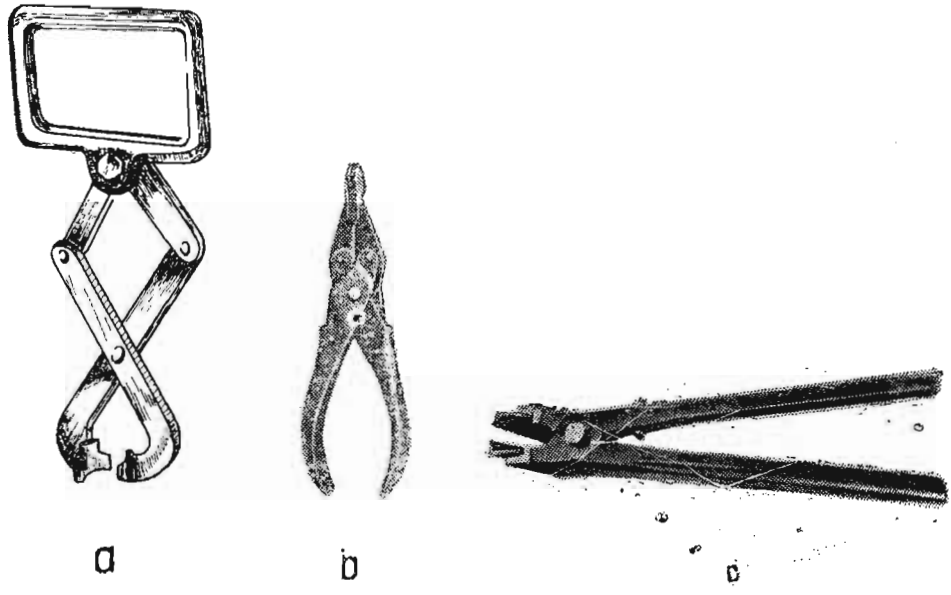


Fig. 6.11. Cleşti utilizaţi în reparaţii:
a — cu gură rotundă; *b* — de tinichigiu; *c* — tăietor.

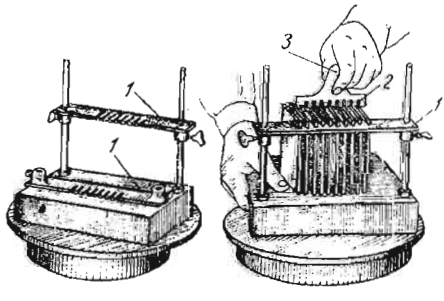


Fig. 6.12. Şablon combinat pentru sudat grupuri de plăci:
1 — şablon; *2* — punte de plumb; *3* — polul punţii.

nitrat de argint 0,5%, uşor acidulată cu acid azotic, un flacon picurător cu acid azotic, un tub cu pastile de zinc chimic pur, un cleşte pentru eprubete etc.

Pentru acumulatoarele staţionare cu plăci de mare suprafaţă se folosesc şabloane speciale. Reparaţiile acestor acumulatoare se fac de echipe specializate, după instrucţiunile producătorului.

Materiale şi repere de schimb

Printre materialele mult consumate la întreţinerea acumulatoarelor, apa distilată sau dedurizată ocupă primul loc. Refacerea nivelului electrolitului din elemente, corectarea densităţii lui şi reparaţiile cer cantităţi însemnate de apă de puritate prescrisă.

La prepararea soluţiilor de acid sulfuric de diferite densităţi necesare, valorile din tabelul 5.6 pot fi de real folos.

Diluarea cu apă distilată a acidului sulfuric concentrat are loc cu degajare de căldură. De aceea, prepararea soluţiilor se face totdeauna turnînd acid în apă şi amestecînd continuu. Dacă se toarnă apă în acid, degajarea de căldură este bruscă şi provoacă împroşcări în jurul vasului, periculoase pentru personal. Alt fenomen ce trebuie remarcat în legătură cu prepararea soluţiei este contracţia soluţiei. Un volum de acid diluat cu un volum de apă distilată dau o soluţie al cărei volum este inferior sumei celor două. Contracţia este maximă pentru soluţii concentrate, ajungînd la 6% pentru acidul sulfuric cu densitatea de 1,60, 4,2% pentru cel cu densitatea 1,20 şi 2,5% pentru cel cu densitatea 1,10.

Densitatea soluţiilor variază cu temperatura şi anume, se micşorează cînd creşte temperatura, variaţia fiind mai accentuată la concentraţii mari. În anexa 1 se dau coeficienţii de variaţie a densităţii cu temperatura, pentru soluţii de concentraţii şi densităţi diferite.

Densitatea la temperatura t°C a unei soluţii date δ_t, cînd se cunoaşte densitatea la 15°C (δ_{15}), se calculează cu formula empirică:

$$\delta_t = \delta_{15} + \alpha_d (15 - t^\circ). \tag{5.11}$$

Pentru temperaturi diferite de 15°C, coeficientul de variaţie a densităţii cu temperatura luat din anexă permite calculul densităţii cu o aproximaţie de $\pm 3\%$, între 0°C şi 45°C.

În afară de materialele curente (apă distilată sau dedurizată, acid sulfuric, vopsea, veselină consistentă, hîrtie sticlată, cîrpe etc). atelierul de reparaţii mai are nevoie de următoarele materiale:

• **Vergele de plumb** moale şi tare cu (2—5)% antimoniu de circa 15 × 15 mm şi 5 × 5 mm secţiune, pentru suduri la piesele de plumb moale, respectiv tare. Cu vergelele subţiri se execută suduri de îmbinări mici. La îmbinările masive ale pieselor conductoare de curent electric, se întrebuinţează vergele groase. Vergelele se obţin prin turnarea plumbului în forme metalice deschise. Plumbul topit la temperatura cea mai redusă se scoate cu lingura, după îndepărtarea oxizilor de plumb, şi se toarnă încet, pentru ca oxizii

și aerul să poată ieși la suprafață. Vergelele turnate corect sînt strălucitoare, semn că nu au oxizi de plumb, nu sînt colorate, ceea ce arată că plumbul nu a fost încălzit pera mult. Vergelele cu incluziuni de oxizi și cu bule de aer provoacă suduri nesigure și produc adesea accidente, datorită exploziei bulelor de aer la topirea cu aparatul de sudură a porțiunilor neomogene; plumbul topit poate fi împroșcat pe mîinile și fața sudorului.

• **Oxigen și gaze lichefiate** în butelii normalizate, pentru sudare. Unele aparate de sudare folosesc benzină ușoară, suflată cu oxigen. Benzina trebuie ținută în recipiente metalice închise etanș.

• **Adeziv de etanșare** de calitatea necesară diferitelor tipuri de construcție.

• **Parafină obișnuită,** curată, întrebuințată la acoperirea obiectelor cu care se realizează împănarea elementelor. Se parafinează uneori și alte piese, de pildă legăturile dintre elemente în scopul protejării lor de acțiunea acidului sulfuric.

• **Carton obișnuit,** de diferite grosimi sau asfaltat (fără nisip), sfoară de cînepă și azbest (cu diametrul de 1—5 mm), pene și scîndurele de lemn, folosite, împreună cu plăci de ebonită riflate, la fixarea elementelor în cutia de lemn sau metalică a bateriei.

Nivelul reparației și tipul acumulatorului hotărăsc felul și cantitatea materialelor consumabile și a pieselor de schimb necesare. Lucrările de fierărie, tîmplărie, vopsitorie, constitue o preocupare separată, dar pentru reparații trebuie să fie la dispoziție materiale pentru acest tip de lucrări.

Ca urmare a planificării reparațiilor și pentru ca atelierul să fie pregătit a face față unor operații accidentale el primește în depozitul său diverse piese de schimb. Deoarece spargerile de capace, de vase, scurtcircuitele exterioare și scurticircuitele interioare, sînt mai frecvente decît defecțiunile grave care distrug plăcile, nu trebuie să lipsească din atelier vase, capace, legături cu șuruburile lor, punți, separatoare etc.

În cazul cînd reparațiile sînt centralizate într-un atelier, pe lîngă materialele și piesele de schimb descrise, atelierul trebuie să dispună de elemente și baterii de tip și capacitate corespunzătoare, pentru substituirea acumulatoarelor prezentate la reparație. În acest fel timpul de așteptare este redus la durata unei simple înlocuiri, iar reparația poate fi executată fără accelerări dăunătoare calității.

Reparațiile bateriilor mari se fac de personal autorizat, cu repere de schimb obținute în baza unor comenzi, de la producător, în funcție de tipul de baterie și de amploarea reparațiilor stabilite cu ocazia reviziei.

6.1.2. DEFECTE COMUNE ACUMULATOARELOR ACIDE

Sulfatarea plăcilor

Adăugarea de acid sulfuric în loc de apă distilată și descărcările lente, prelungite, urmate de o lungă inactivitate, cu variații de temperatură, sînt cazurile cele mai frecvente care duc la formarea pe plăci a unui exces de

sulfat de plumb (sub formă de cristale mari) greu de eliminat. Cristalele de sulfat obturează porii, împiedică reactivarea straturilor mai adînci ale plăcilor. Încărcarea obișnuită nu are nici un efect, sulfatul de plumb nu mai poate fi transformat în bioxid de plumb și plumb spongios. Acumulatorul este scos din funcțiune.

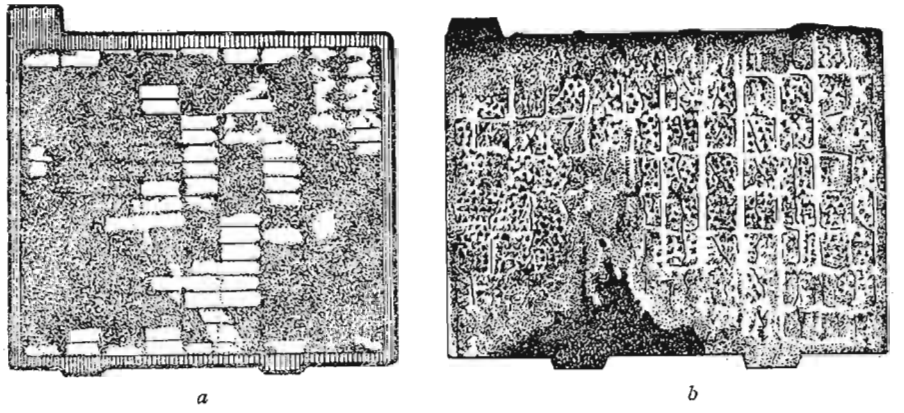
Placa pozitivă sulfatată anormal este zgrunțuroasă la pipăit, dură și se sfărîmă la strîngerea între degete. Placa negativă sulfatată anormal este dură și nu poate fi străpunsă cu ușurință. Un ac sau vîrful unui cuțit nu lasă pe placă o urmă metalică.

În cazurile extreme, acumulatorul nu mai are electrolit, apa s-a evaporat și acidul sulfuric s-a depus pe plăci și separatoare. Culoarea acestora este alburie.

Culoarea nu este însă un indiciu sigur, deoarece după o serie de încărcări insuficiente și completări cu acid în loc de apă, deși a apărut o sulfatare anormală, aspectul acumulatorului poate fi obișnuit; uneori, de exemplu, cînd desulfatarea la încărcare nu a fost omogenă pe toată suprafața plăcilor, din pricina temperaturii ridicate, plăcile au pete alburii (fig. 6.13).

Diagnosticul se poate pune cu destulă ușurință de către o persoană cu experiență. Cînd există îndoieli dacă acumulatorul poate fi tratat sau trebuie demontat, este necesară completarea cu apă distilată și punerea la încărcare.

Acumulatorul sulfatat anormal are tensiunea de încărcare neobișnuit de mare sub curentul normal și fierbe din primele momente ale încărcării. Astfel, curentul inițial trebuie coborît pînă cînd fierberea încetează. Se poate începe cu 0,25—0,12 din curentul normal și chiar sub această valoare. Eliminarea sulfatului de plumb este posibilă dacă acumulatorul se încarcă, adică nu degajă gaze la începutul încărcării, semn al unei electrolize inutile. Dacă densitatea ajunge la valori foarte mari, din cauza completării cu acid sulfuric în loc de apă, se înlocuiește o parte din electrolit cu apă distilată sau dedurizată, continuînd cu un curent mai mare, pînă la curentul normal, în măsura în care nu apare fierberea.



a *b*

Fig. 6.13. Plăci sulfatate:

a — placă pozitivă cu pete de sulfat, datorită desulfatării neomogene (temperatură ridicată la încărcare, 40—45°C); *b* — placă negativă sulfatată, cu masa activă compactizată și cu crăpături.

Eliminarea sulfatării este terminată cînd apar semnele de sfîrşit de încărcare, tensiunea şi densitatea ajunse la valori normale nu mai cresc timp de 4 h, fierberea este intensă atît la plăcile pozitive, cît şi la cele negative, temperatura este normală. Se corectează densitatea şi se supraîncarcă.

În cazurile mai grave de sulfatare se înlocuieşte electrolitul cu apă distilată. Elementele se golesc de electrolit, acolo unde este posibil prin răsturnare, de pildă la acumulatoarele autovehiculelor, se umplu apoi cu apă distilată şi se pun la încărcare cu un curent egal cu cel mult I_{nom}[A]. Se opreşte încărcarea după 24 h sau dacă densitatea electrolitului a ajuns la 1,12 se goleşte din nou, se umple cu apă distilată şi se reîncarcă.

Repetînd operaţia de două sau de trei ori se regenerează o baterie de pornire, foarte sulfatată. Tratamentul indicat poate să nu fie suficient pentru acumulatoarele de tracţiune şi cele staţionare.

Dacă operaţia reuşeşte, ultimul electrolit trebuie înlocuit cu acid de densitate normală. Se încarcă apoi două ore.

Cînd sulfatarea este excesivă este posibil ca plăcile pozitive, care aveau un aspect bun la început, să se deterioreze.

Cele expuse se referă la eliminarea sulfatărilor mai puţin grave, după care acumulatorul îşi recapătă caracteristicile normale.

Adeseori electroliza apare la curenţi foarte mici şi încărcarea este imposibilă. Metoda de urmat este aceiaşi, dar în următoarea ordine: acumulatorul se deconectează, se scot grupurile de plăci, se scot izolaţiile dintre plăci, se spală cu multă apă de canal, se clătesc în apă distilată, se montează. Separatoarele microporoase sau ondulate se pot folosi în continuare după eliminarea sulfatului de plumb prin spălare cu apă caldă de (30—40°C). Urmează încărcarea recomandată la sulfatările recente.

Sînt necesare cîteva observaţii şi completări:

— Acumulatoarele prevăzute cu puţin electrolit, de exemplu cele ale autovehiculelor, nu dau forme grave de sulfatare dacă în exploatare nu s-a adăugat în mod greşit acid în loc de apă distilată. Acumulatoarele staţionare din contra, se pot sulfata excesiv;

— Primele semne ale sulfatării sînt duritatea plăcilor şi densitatea anormală a electrolitului.

— La elemente staţionare deschise se pot înlocui doar separatoarele fără a demonta şi spăla plăcile.

— Demontarea elementelor este posibilă doar cînd grupurile de plăci sînt în stare bună, altfel pot fi scoase întregi cu mare greutate.

— Eliminarea sulfatării este mai uşor de realizat la plăcile pozitive decît la cele negative.

— Se supun acţiunii de eliminare a sulfatării baterii sau elemente separate, după nevoie.

— Eliminarea sulfatării este în principiu totdeauna posibilă chiar în cazuri grave, dar durează şi costă mult. Bateria nu revine la starea normală decît după o perioadă de exploatare atentă, durata de serviciu este micşorată.

— Pe măsură ce sulfatul de plumb este eliminat din plăci, tensiunea acumulatorului scade şi curentul de încărcare cu tensiune constantă poate creşte periculos. În situaţii de sulfatare gravă se preferă încărcarea cu curent constant.

— Temperatura de încărcare potrivită este de (30—32°C), deoarece fenomenele sînt mai active. Nu trebuie depășită temperatura limită de 40°C, la nevoie se întrerupe încărcarea.

— Un efect bun îl au încărcările cu pauze, cînd curentul are o valoare apreciabilă.

Încărcarea poate dura mai multe zile. Ea este urmată de o descărcare cu I_{nom} și o încărcare completă. Se controlează în acest timp densitatea electrolitului; cînd aceasta crește se poate încerca o mărire a curentului de încărcare. La acumulatoarele autovehiculelor se recomandă un curent de I_{20} timp de 40 sau 60 h și chiar mai mult.

Compactizarea plăcilor negative

La o încărcare completă, așa cum s-a arătat, placa negativă se transformă în plumb spongios. Cu cît porozitatea ei este mai ridicată cu atît capacitatea acumulatorului este mai mare, în special la regimuri înalte și temperaturi negative. Dacă, printr-o exploatare abuzivă, porozitatea se reduce și plumbul are tendința să se compactizeze, suprafața specifică a electrodului negativ se reduce și în aceeași măsură și capacitatea funcțională, chiar și în regimuri de lucru normale.

Prin măsurarea potențialelor de electrod se constată dacă negativele limitează încărcarea. În caz de sulfatare se înregistrează potențiale ridicate, iar în caz de compactizare, potențiale reduse, sau nule.

Eliminarea compactizării, în cazurile incipiente, este posibilă. Se înlocuiesc membranele separatoare, se încearcă o încărcare inversă, de scurtă durată, prin impulsuri de curent. Formarea unui strat de PbO_2 interstițial poate constitui începutul unei decompactizări.

Dacă compactizarea este profundă, nu se mai poate reface porozitatea și plăcile negative trebuiesc înlocuite.

Adeseori, un potențial redus al plăcilor negative nu denotă o compactizare a acestora ci o acoperire superficială cu stibiu. La supraîncărcări prelungite, sub temperaturi relativ scăzute (15—20°C) ionii de stibiu migrează de la electrozii pozitivi și se depun, superficial, pe plăcile negative, modificîndu-le potențialul de placă și comportarea. Această situație se evidențiază prin analize de laborator și implică înlocuirea plăcilor negative.

Se întîmplă adeseori ca plăcile negative să fie sulfatate, compactizate și din cauza compactizării, crăpate (fig. 6.13, *b*). Ele trebuiesc înlocuite.

Inversarea polarității

Această deficiență necorectată imediat prin încărcarea cu polaritate justă poate conduce la deteriorări imposibil de remediat. În mod obișnuit deficiența se înlătură prin încărcări cu 0,5...0,25 din curentul normal; descărcările controlate cu curent normal verifică rezultatul operației. Dacă uneori se ajunge la o capacitate normală sau aproape de ea, este cazul să se deschidă acumulatorul pentru a îndepărta materia activă desprinsă eventual

de pe plăci. Cînd capacitatea rezultată este insuficientă, se schimbă plăcile. Se poate încerca eventual folosirea mai departe a plăcilor negative dacă nu au suferit deteriorări.

Plăcile negative deteriorate sînt deformate şi prezintă rupturi ale grătarului, semn sigur al acestei defecţiuni, chiar dacă aspectul lor general a redevenit normal ca urmare a unui tratament cu polaritate justă.

Scurtcircuitul

La elementele staţionare, de tip deschis, scurtcircuitul produs în interior constituie singurul caz în care căutarea locului de izolaţie defectuoasă se face fără scoaterea din funcţiune a acumulatorului.

La construcţiile închise, găsirea şi eliminarea scurtcircuitului se poate efectua doar după demontarea acumulatorului şi scoaterea grupurilor de plăci, dacă starea plăcilor îngăduie, fără stricăciuni, această operaţie. Lucrarea constă deseori din găsirea şi îndepărtarea obiectelor care fac contact direct (plumb topit scurs accidental), indirect (frînturi de folie de separatoare) sau prin punţi de materie activă. După supraîncărcări violente, care agită depunerile de pe fundul vasului şi tulbură electrolitul, apar astfel de punţi de materie activă. Scurtcircuitul este însă provocat foarte des de perforarea separatoarelor. Înălţimea prismelor de sprijin ale plăcilor pe fundul vaselor este astfel determinată, încît depunerile normale ale unei exploatări corecte nu ajung la plăci între două reparaţii capitale. Totuşi la acumulatoarele acide pot apărea scurtcircuite provocate de aceste depuneri.

Elementele cu scurtcircuite au tensiune mai mică decît celelalte şi ele se vor comporta diferit de celelalte elemente ale bateriei. După eliminarea scurtcircuitului, este adesea necesar un tratament de încărcare şi descărcare controlată, cu scopul de a anula rămînerea în urmă a elementului în cauză.

Scurtcircuitul eliminat imediat după apariţia lui nu are urmări, iar acumulatorul nu are nevoie de un tratament deosebit, ci de o simplă încărcare completă.

Dacă scurtcircuitul se datoreşte sau provoacă deformarea plăcilor, aceste plăci, sau grupul din care fac parte, trebuie înlocuit în totalitate.

Căderea masei active

Se manifestă în cele mai multe cazuri la plăcile pozitive de tipul pastat. Desprinderea masei active se produce mai ales la sfîrşitul încărcării (şi la supraîncărcări) sau la începutul descărcării, în special cînd descărcarea se face cu curenţi mari, iar grupul de plăci are joc în celulă şi se produc vibraţii.

Utilizarea separatorului cu împîslitură de sticlă adiacentă plăcilor pozitive, evitarea temperaturilor de lucru prea joase şi a supraîncărcărilor, reduc simţitor desprinderea de masă activă.

Impurificarea masei active pozitive cu SO_4Ba (adaus pentru masa activă negativă) măreşte viteza degradării.

Elementele în care potenţialul pozitiv are valori de încărcare completă, mult mai înainte de timp (respectiv înaintea celorlalte elemente considerate

normale) trădează o importantă pierdere de masă activă. Acest indiciu, coroborat cu capacitatea redusă la descărcare, confirmă pierderea de masă activă. În această situație se impune înlocuirea plăcilor respective.

Impurificarea electrolitului

Defecțiunea se manifestă prin mărirea autodescărcării, degajarea de gaze la plăcile negative în circuit deschis (impurificarea cu Sb, Ni, Cu etc.), sulfatare, apariția unei spume la suprafața lichidului (Aceasta din urmă nu trebuie confundată cu spumă produsă la punerea în funcțiune).

Impurificarea cu clor, fier, acid acetic, substanțe organice sau substanțe azotoase se elimină înlocuind electrolitul acumulatorului încărcat. La celelalte impurificări înlocuirea se face cu acumulatorul descărcat.

Executarea operației de înlocuire se hotărăște pe baza rezultatelor unei analize chimice complete efectuate de un laborator căruia i se trimite o cantitate de minimum 0,5 l electrolit într-o sticlă perfect curată, astupată cu dop de sticlă ajustat și etanșat cu parafină. Sticla trebuie să poarte etichetă.

Analiza se face pentru electrolitul impurificat și, separat pentru electrolitul celorlalte elemente ale bateriei, chiar dacă acestea nu prezintă simptome de impurificare. Pentru mai multe elemente impurificate în același grad, judecînd după manifestare, se scoate egal din toate vasele, cu o pipetă, minimum 0,5 l și separat pentru celelalte elemente ale bateriei, care nu arată impurificări. În cazul impurificării întregii baterii, se scoate în mod egal, din toate elementele, cantitatea necesară într-o singură sticlă. Eticheta trebuie să poarte mențiuni asupra operației de efectuat, numărului elementelor etc. În situații litigioase se scot două mostre identice de electrolit și se sigilează.

La înlocuirea electrolitului se întrebuințează acid sulfuric de densitate egală cu a electrolitului din vase. Scoaterea electrolitului efectuată cu pompa, cu furtunul sau, la acumulatoarele mici prin răsturnare, trebuie făcută în minimum de timp pentru ca plăcile negative să nu stea în aer liber, deoarece se încălzesc, se sulfatează și fac necesar, astfel, un tratament în plus pentru redobîndirea capacității normale.

Simpla înlocuire a electrolitului poate să nu fie suficientă, în cazurile impurificărilor importante și vechi. Poate fi necesară demontarea acumulatorului, spălarea plăcilor, separatoarelor, vaselor etc., remontarea cu separatoare noi, cu acid nou, în ipoteza că plăcile nu sînt distruse.

La impurificări grave, se procedează ca mai sus, dar se umple mai întîi elementul cu apă distilată caldă (pînă la 50°C), se lasă cîteva ore, se golește apa și apoi se umple cu acid sulfuric nou. După înlocuirea electrolitului, acumulatorul se încarcă normal, dacă sînt semne de sulfatare, se procedează ca la pct. 6.1.2.1. Se recomandă metoda de încărcare obișnuită fiecărei instalații și o testare de capacitate, cu curent constant, la regimul de lucru obișnuit al bateriei.

Impurificarea cu clor se întîlnește des la bateriile staționare după o funcționare îndelungată, ca urmare a numeroaselor completări cu apă. În ciuda tuturor precauțiilor electrolitul poate conține clor în cantități însemnate, cumulate în timp.

Impurificarea cu clor, datorită pătrunderii apei de mare în acumulatoarele navelor maritime, este deosebit de dăunătoare prin acțiunea corosivă a clorului asupra plumbului grătarelor și are ca urmare scoaterea prematură din funcțiune a plăcilor pozitive. Este foarte grav faptul că odată cu această impurificare se degajă clor, substanță foarte toxică și corosivă.

6.1.3. METODE ȘI OPERAȚII DE REPARARE

Condiții de lucru

Organizarea locului de muncă trebuie să aibă drept obiectiv asigurarea unei productivități ridicate, evitarea risipei de materiale și o calitate bună a lucrului.

În desfășurarea lucrului este necesar să fie luate toate măsurile de securitate a instalației și de protecție a lucrătorilor. Piesele de schimb și materialele consumabile, uneltele și dispozitivele folosibile la reparații vor fi pregătite din timp pentru situația cea mai grea posibilă. Materialele perisabile și fragile vor fi apărate de stricăciuni. Spațiul destinat lucrărilor este adesea foarte mic și trebuie folosit judicios cu preocuparea atît pentru desfășurarea lucrărilor, cît și pentru asigurarea circulației în caz de pericol. Materialele inflamabile, corosive sau explozive (benzină, bitum, acid, butelii cu gaze lichefiate, tuburi de oxigen) necesită precauții deosebite la mînuire și așezare. Aparatul de sudat trebuie să fie de construcție omologată; utilizarea lui necesită o atenție deosebită și continuă.

Operațiile de sudare trebuie executate metodic. O flacără mică, (arzătorul cel mai mic) și vergele de plumb subțiri sînt potrivite pentru reparații la nervuri, rupturi, mici coroziuni ale plăcilor. Se utilizează arzătoare mari (flacără mare), vergele de plumb groase la îmbinări masive. Lungimea flăcării este reglată între 120 și 200 mm, conul alburiu format la baza flăcării are în acest caz o lungime de (6—8) mm. Vîrful acestui con, cu temperatura cea mai ridicată a flăcării, trebuie introdus în locul unde este cerut efectul maxim al sudării.

Regula de bază a îmbinării prin sudare este următoarea: se topesc cu flacăra aparatului marginile pieselor de îmbinat și se adaugă apoi plumb din vergea pînă la completarea golului dintre piese. Este necesar ca operația să se facă destul de repede, pentru ca șablonul să nu se încălzească și să lase astfel plumbul topit să curgă, dar totuși suficient de încet, încît sudura să fie compactă, omogenă, fără bule de aer sau oxizi de plumb. Sudura este bine executată cînd piesele îmbinate au structură masivă ca după o turnare bine efectuată.

6.1.3.1. Repararea acumulatoarelor de demaraj auto

Volumul acestor reparații s-a redus și se reduce permanent, pe măsură ce acumulatoarele cu capace individuale, etanșate cu bitum, au o pondere tot mai redusă în ansamblul fabricației. Acumulatoarele în vase policelulare,

din material plastic, termoetanșate și cu legături prin pereți, nu pot fi reparate. La fel și acumulatoarele fără întreținere sau generația acumulatoarelor etanșe.

Pentru că în țară acumulatoarele cu capace individuale, reparabile, au încă o pondere importantă, vom arăta, pe scurt, în ce constă repararea acestora.

Ajustarea conexiunilor. Dacă întreținerea nu a fost corect executată, bornele conice sudate pe polii extremi ai bateriei și colierele de conectare cu circuitul exterior prezintă coroziuni. Se demontează, se curăță unsoarea și oxizii formați. Cu o cîrpă îmbibată în amoniac se îndepărtează orice urmă de acid. Suprafața de contact se rectifică. Există în acest scop freze care se aplică pe borna de plumb ca o ascuțitoare de creion. După remontare, conexiunea se unge cu vaselină consistentă pură, care o ferește de acțiunea acidului. Grăsimile obișnuite animale sau vegetale accentuează coroziunile în loc să le prevină.

Înlocuirea capacelor defecte. Capacul se sprijină pe punțile grupurilor de plăci ai căror poli îl străbat prin bucșe de plumb. Peste poli și bucșe, concentric, se află legăturile de înseriere cu elemente vecine. Cele trei piese metalice sînt îmbinate în partea superioară prin sudare. Demontarea capacului nu este posibilă decît după îndepărtarea sudării. Operația se execută prin găurire cu un burghiu pe măsura diametrului intern al bucșei, care pătrunde circa 8 mm în plumbul de îmbinare. Locul de aplicare a burghiului este însemnat cu chernerul. Operația este executată corect dacă legătura și bucșa capacului rămîn în bună stare. Polul punții, scurtat prin găurire, va fi refăcut la montare. Găurirea se execută în condiții bune la mașina de găurit cu coloană. Găurirea de mînă cere deosebită atenție pentru a evita stricăciunile. În timpul găuririi, dopul capacului va fi strîns și spărturile capacului astupate provizoriu, pentru ca șuvițele de plumb să nu pătrundă în element. Capacul se demontează după scoaterea legăturilor.

Demontarea capacelor se execută astfel: se desprinde mai întîi adezivul de etanșare cu cuțitul, încălzit electric sau la flacăra aparatului de sudat, astfel încît capacul să fie degajat de vasul elementului. Se introduc prin gaura dopului, sub capac, dacă este nevoie, două cîrlige în L din bandă de oțel, cu ajutorul cărora se scoate capacul. Dacă nu cedează ușor, capacul este încălzit la margini cu scopul de a topi adezivul aflat acolo. În cazul operațiilor de serie mare se pot folosi și alte mijloace, de pildă încălzirea cu jet de abur de joasă presiune, introdus în element prin gaura capacului cu scopul de a muia adezivul, evitînd astfel desprinderea lui cu cuțitul.

Îndreptarea capacelor și vaselor de ebonită este o operație pregătitoare a montării. Piesele bine spălate sînt încălzite într-o cuvă cu apă fierbinte, pe o plită electrică neîncinsă sau cu flacăra aparatului de sudare. Încălzirea cu aparatul de sudare, mai puțin recomandabilă, fiind violentă, este aplicată la piesele de ebonită perfect uscate pentru a preveni crăparea materialului. Piesele încălzite sînt maleabile, se pot îndrepta și aduce la forma normală, pe bancul de lucru, unde sînt lăsate să se răcească liber, la nevoie se folosesc greutăți, scînduri etc. care să oblige piesele să se întărească în forma dorită.

După îndreptare, capacul este ajustat cu pila dacă este nevoie, iar legătura de plumb se repară cu aparatul de sudare și se ajustează cu pila; polul punților se reface cu plumb de sudare cu ajutorul unui șablon tron-

conic de mărime corespunzătoare. Remontarea acumulatorului începe cu așezarea capacului și turnarea adezivului de etanșare. Capacele elementelor de capăt ale unei baterii se înlocuiesc la fel ca celelalte, doar găurirea polului cu bornă conică este uneori anevoioasă și poate fi precedată de retezarea polului cu un fierăstrău de mînă. Refacerea bornei cu aparatul de sudare și șablon conic se execută însă după montarea și etanșarea capacului. După sudarea legăturilor, se netezește bitumul cu flacăra aparatului și se curăță piesele de plumb cu peria de sîrmă.

Înlocuirea separatorilor. Această operație presupune existența mai multor scurtcircuite între plăci sau este impusă de tratamentul unei sulfatări grave, greu de înlăturat.

Este necesar, în primul rînd, ca grupurile de plăci să fie scoase, din element împreună cu vechile separatoare. Deoarece capacele pot rămîne prinse de grupuri, este necesară numai desprinderea capetelor unor legături. La o baterie cu trei elemente, de exemplu, se desprind, după găurire capătul (—) al primei legături și capătul (+) al ultimei legături. Grupurile celor trei elemente pot fi scoase după desprinderea adezivului și eventual după încălzire cu aparatul de sudare, începînd cu elementul din mijloc pentru a degaja legăturile de pe polii interiori ai elementelor de capăt. Grupurile se așază pe banc și, după îndepărtarea cu grijă a vechilor separatoare pentru a nu produce stricăciuni, plăcile se curăță de depuneri de materie activă și de resturi de separator. Se procedează în continuare la înlocuirea separatorilor dintre plăci. Operația este identică și la acumulatoarele de tracțiune (fig. 6.14).

În timpul înlocuirii separatoarelor, electrolitul din elemente a fost scurs într-un recipient rezistent la acid sulfuric și vasele, respectiv monobloc ul de ebonită, au fost curățate.

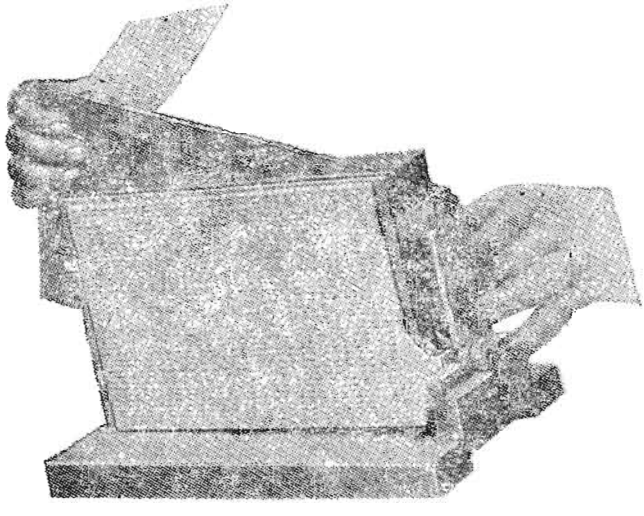


Fig. 6.14 Modul de introducere a separatoarelor între plăcile din grupuri asamblate.

Înainte de întrebuințare, separatoarele se cercetează în amănunțime pentru descoperirea defectelor. Separatoarele trebuie să fie plane, cu muchiile tăiate drept și fără rupturi sau crăpături. Privite contra unei lumini puternice la (150—200) mm distanță, separatoarele nu trebuie să prezinte goluri și crăpături. Lățimea separatoarelor trebuie să depășească în lățime plăcile, iar înălțimea lor să reprezinte exact distanța dintre muchia prismei din fundul vasului și marginea de jos a punții de grupare a plăcilor. Dacă sînt prea înalte, ele nu permit plăcilor să se sprijine pe prisme, iar dacă sînt mai scunde, se pot deplasa în sus, lăsînd fără izolație partea de jos a plăcilor.

Introducerea oricărui fel de separator trebuie efectuată pe banc, cu grupul de plăci în poziția culcat, avînd piese de lemn introduse sub polul punții de jos și între cei doi poli, cu scopul așezării celor două grupuri de plăci exact față în față, așa cum vor fi montate în element. Separatoarele combinate se pregătesc înainte, avînd grijă ca așezarea lor către placa pozitivă și negativă să fie cea corectă și se introduc împreună. Separatorul se împinge pînă atinge puntea.

Remontarea grupurilor la vechiul lor loc în baterie decurge astfel: grupurile de plăci cu separatoarele lor se introduc în vas vertical, cu deosebită grijă pentru a nu se produce stricăciuni la marginile separatorului (așa cum s-a arătat separatorul depășește plăcile atît în lățime, cît și în înălțime) și pentru a așeza grupurile fără joc în vase. Dacă nu pătrund prin apăsare, grupurile se scot și se strîng la presă, dacă pătrund cu ușurință, se adaugă un separator între vas și placa negativă de margine. Este important ca plăcile și separatoarele să se sprijine toate pe prisme, iar grupurile cu membrane separatoare să constitue un pachet compact care să nu se poată mișca în vas la șocurile mecanice inerente exploatării acumulatoarelor de tracțiune și a celor pentru autovehicule. Vasele de ebonită, îndeosebi cele vechi, se pot sparge la introducerea grupurilor. Aceasta se preîntîmpină încălzind vasul.

În continuare capacele se etanșează cu adeziv cald, se sudează legăturile, se toarnă vechiul electrolit decantat sau acid sulfuric nou preparat și se supun unei încărcări complete.

Trebuie să se aibă în vedere că plăcile negative nu se pot scoate din electrolit, decît puțin timp, reparația descrisă trebuie pregătită din vreme pentru a dura cît mai puțin și se recomandă să se efectueze la acumulatoare în stare descărcată.

Înlocuirea plăcilor. Această lucrare corespunde unei reparații capitale. Bateria trebuie complet demontată în piesele ei componente.

Scoaterea grupurilor de plăci pozitive și negative din vas după demontarea capacului poate fi executată ca în figura 6.10, unde este reprezentată o baterie în vase unicelulare montate în cutie de lemn. Scoaterea vasului sau a elementului complet dintr-o baterie, în acest fel este mai dificilă. Operația este executată la fel ca la acumulatoarele de tracțiune (fig. 6.15). Vasul se apucă de marginile de sus cu cleștele de tinichigiu sau, mai bine, cu clești asemănători fixați cu șuruburi.

Piesele se sortează și dacă pot fi recondiționate se întrebuințează în continuare. În descrierea ce urmează se presupun recuperabile monoblocul, capacele, legăturile dintre elemente și se înlocuiesc grupurile de plăci cu membranele separatoare.

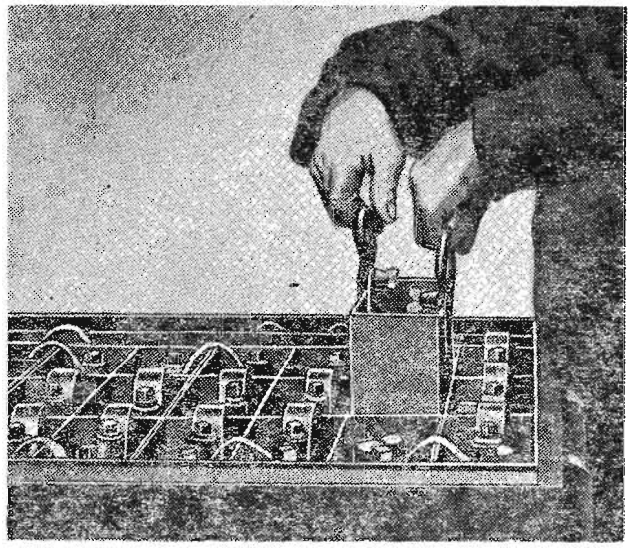


Fig. 6.15. Scoaterea unui element din baterie.

Se procedează la înlocuirea plăcilor pozitive, în ipoteza că cele negative sînt în stare suficient de bună pentru a asigura funcționarea acumulatorului cu noile plăci pozitive, pînă la degradarea acestora. Nu este de conceput înlocuirea plăcilor negative, plăcile pozitive rămînînd în continuare în funcțiune, decît ca urmare a unei exploatări necorespunzătoare, care a provocat scoaterea plăcilor negative din uz.

La alegerea plăcilor noi se folosește următoarea regulă generală: în element se montează plăci identice, atît ca tip și dimensiuni, cît, mai ales, ca stare, condiție deosebit de importantă. Se amintește că perechile de plăci din element se comportă ca elemente legate în paralel. Plăcile în stare bună răspund mai mult solicitărilor decît plăcile defecte. Deoarece la elementele închise, cazul obișnuit al acumulatoarelor transportabile în vase de ebonită, semnele de sfîrșit de încărcare nu pot fi observate la fiecare placă, este posibil ca plăcile bune să primească încărcări sistematic insuficiente. Această funcționare dezechilibrează elementul, plăcile fiind întrebuințate inegal.

La elementele la care atît plăcile pozitive, cît și plăcile negative sînt de același tip și dimensiuni în stare aparent bună, este posibil ca între cele două feluri de plăci să existe diferențe de stare, ca urmare a duratei sau condițiilor de depozitare. Deși funcționarea plăcilor de aceeași polaritate nu este diferențiată, elementul se poate comporta diferit de starea normală, grupul de plăci în stare inferioară limitînd descărcarea, înainte de vreme. În această situație se găsește acumulatorul la care au fost înlocuite numai plăcile pozitive și se folosesc mai departe plăcile negative uzate.

Elementul se abate de la starea normală în măsura diferențelor de stare dintre cele două grupuri de plăci, dar revine curînd la capacitatea normală dacă plăcile negative sînt în stare bună.

Gruparea plăcilor rezultă din îmbinarea prin sudare cu șabloane combinate (fig. 6.12) a plăcilor cu puntea. Șablonul pieptene dă siguranța că plăcile sînt așezate la distanțe egale, sînt paralele și la aceeași înălțime. La construcțiile obișnuite, urechile plăcilor pătrund între dinții punții și ies deasupra pieptenului șablonului. Șabloanele de margine se așază de o parte și de alta a punții cu scopul de a împiedica curgerea plumbului topit. Sudarea se execută în această poziție după regula de bază: se topesc mai întîi dinții punții și urechile plăcilor și se adaugă apoi plumb din vergea.

Grupul nu se scoate de pe șablon decît după răcire, care poate fi liberă sau accelerată sub jet de aer rece și apă. După îndepărtarea șabloanelor se curăță cu cuțitul curgerile de plumb. Grupul este așezat pe banc în poziția verticală, ferit de deformări.

Îmbinarea neîngrijită a plăcilor cu puntea nu poate fi observată în general la montare, dar poate pricinui, mai tîrziu, desprinderi de plăci din grup.

Urmează remontarea acumulatorului: introducerea grupurilor, fixarea capacelor, turnarea bitumului, sudarea legăturilor și a bornelor, umplerea cu acid și punerea în funcțiune.

Înlocuirea monobllocului. Reparația este executată numai cu monobloc dacă nu există temerea că între vechile capace și noul monobloc de ebonită sînt diferențe de dimensiuni care ar complica mult lucrarea. În această situație este necesară demontarea completă a capacelor și remontarea lor după ajustare.

Dacă durata reparației cere mult timp, grupurile de plăci pozitive pot fi lăsate în aer liber fără pericol, în timp ce grupurile de plăci negative trebuie separate de cele pozitive și cufundate într-un recipient cu apă unde pot rămîne trei zile. După acest interval grupurile negative se pun la uscat fără mijloace termice. Separatoarele în stare bună se spală și se refolosesc. Bateria este remontată și încărcată complet.

Încercarea etanșeității. Monoblocurile de ebonită pot avea fisuri ale pereților. La căutarea defectelor de etanșeitate ale pereților despărțitori se folosește dispozitivul prezentat în figura 6.16 după demontarea completă a bateriei.

Se cufundă monoblocul într-un recipient cu o soluție apoasă de acid sulfuric cu densitatea de 1,08—1,10, se introduc două vergele metalice în despărțiturile monoblocului umplute cu aceeași soluție și se aplică o tensiune de 24 V, de preferință alternativă, deoarece fisurile fine pot avea o rezistență mare. Acul ampermetrului nu trebuie să indice nici o deviație, dovedind absența curenților de scurgere prin defecte de etanșeitate. Defectele pereților exteriori se pun în evidență introducînd succesiv o vergea în celulele monoblocului și alta în exterior.

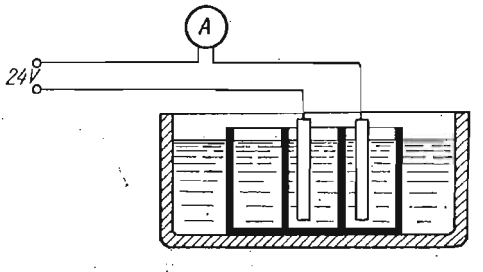


Fig. 6.16. Mod de verificare a etanșeității celulelor (vase policelulare).

Defectele de etanşeitate ale monobloculului unei baterii complet montat şi umplut cu electrolit pot fi identificate astfel:

Elementele se spală în exterior şi se usucă; marginea de sus a vasului se şterge cu puţin alcool, pentru a îndepărta urmele de acid sulfuric care constituie punţi de trecere a curentului. Elementul se aşează pe o tablă, de exemplu bancul de lucru cu faţa din tablă de oţel. Cu un contact al megohmmetrului aplicat pe un pol al elementului şi cu celălalt legat de o perie metalică, se măsoară rezistenţa de izolaţie a vasului de ebonită mişcînd peria pe toată suprafaţa vasului, insistînd la înădituri, îndoiri şi porţiuni suspecte. Se procedează la fel pentru fund, ridicînd vertical elementul. Dacă vasul este etanş, rezistenţa de izolaţie trebuie să fie de minim 1 MΩ. La valori mai mici se repetă curăţirea marginilor de sus ale vasului, înainte de a proceda la înlocuirea lui.

O metodă expeditivă de descoperire a unei spărturi pe fundul unui monobloc încărcat este următoarea: se spală bine, se usucă şi se aşază pe o hîrtie albă curată, la spărturi apare pe hîrtie o pată umedă.

Acumulatoarele cu capac general, etanşate cu adezivi poliuretanici sau epoxidici nu se pot desface, în consecinţă nu se repară. La fel nici acumulatoarele cu monobloc şi capace din material plastic termoetanşate.

6.1.3.2. Repararea acumulatoarelor de tracţiune

Înlocuirea capacelor. Capacele profilate sînt etanşate cu garnituri de cauciuc şi cu adeziv, au conexiuni, înşurubate sau sudate. Garniturile de etanşare trebuie să fie elastice şi păsuite pe poli. Desfacerea şi strîngerea conexiunilor înşurubate cere precauţii deosebite pentru a evita deformarea polului şi a legăturii.

Înlocuirea plăcilor, a separatorilor şi a vaselor de ebonită.

Aceste operaţii se execută asemănător celor descrise la acumulatoarele auto. Identificarea unui scurtcircuit se face controlînd placă cu placă (fig.6.17).

După repararea completă a elementelor se trece la punerea în funcţiune, imediat după introducerea grupurilor, fără capace şi după aceia se termină montajul. Efectul acestei măsuri este multiplu: se urmăreşte fiecare placă la încărcare, defectele de etanşeitate ale vaselor pot fi observate imediat, iar înlocuirea vasului făcîndu-se prin simpla scoatere a grupurilor, se asigură izolaţia necesară, spălînd şi neutralizînd acidul scurs pe vase; capacele etanşe sînt montate corectînd eventualele deformări ale vaselor.

Repararea cutiilor de lemn sau metalice. Ca operaţie premergătoare montării bateriei, repararea constă din înlocuirea părţilor distruse de acid,

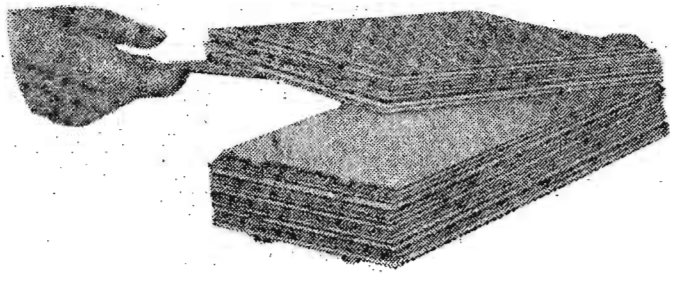


Fig. 6.17. Identificarea scurtcircuitelor prin îndepărtare aplăcilor cu un spaclu plumbuit.

vopsire și izolare. Izolarea are ca scop apărarea materialului cutiei de acțiunea distrugătoare a acidului sulfuric, evitarea împrăștierii acidului în afara cutiei și realizarea unei rezistențe de izolație corespunzătoare. O izolare deosebit de bună se realizează căptușind cutia cu cauciuc sau policlorură de vinil. Repararea în acest caz este deosebit de simplă cu petice aplicate. Izolarea obișnuită se execută însă cu carton asfaltat fără nisip și vopsea antiacidă. Benzile de carton sînt croite; se acoperă interiorul cutiei cu vopsea antiacidă, apoi se așază benzile de carton cu marginile bine suprapuse și presate pentru a asigura aderența (se adaugă vopsea sub porțiunile suprapuse). Cartonul asfaltat este răsfrînt peste marginea de sus a cutiei acoperind-o complet. Marginea cartonului se prinde în ținte, cu șipci subțiri. De cele mai multe ori la nivelul fundului cutiei se montează un cep, preferabil din tablă de plumb, care străbate peretele cutiei spre exterior. Dînd oarecare înclinare fundului cutiei spre acest cep, se obțin avantaje importante: acidul sulfuric nu se va aduna pe fundul cutiei atacîndu-l, ci se va scurge prin cep într-un vas oarecare, semnalînd cu această ocazie spargerea unui vas, defect imposibil de constatat altfel înaintea ridicării capacului de protecție a bateriei.

Peste căptușeala de carton se aplică două-trei straturi de vopsea antiacidă, de obicei caldă. Se poate folosi și bitum cald, netezit apoi cu lampa de benzină pentru a asigura o etanșeitate deplină a căptușelii. Întrebuințarea lămpii de benzină cere o deosebită atenție.

Dacă elementele se așază pe amortizoare de cauciuc sau pe șipci de lemn, acestea trebuie introduse în cutie înaintea vopsirii finale, cu scopul de a le asigura aderența în pozițiile necesare. Șipcile de lemn se acoperă cu vopsea, iar amortizoarele nu se acoperă.

Plăcile de ebonită cu o față striată, așezate la pereții cutiei pentru a permite circulația aerului, pot fi fixate înainte de montarea elementelor sau concomitent cu această operație.

Montarea elementelor în baterii. Operația se execută după schița constructorului, respectîndu-se înserierea hotărîtă de el, iar la montarea după reparații parțiale, elementele trebuie să ocupe neapărat vechiul lor loc, pentru a avea același număr matricol.

Piesele de împănare, plăcile de ebonită riflată, scîndurelele și penele de lemn trebuie să îndeplinească și ele anumite condiții. Piesele de lemn se confecționează din material uscat, cu dimensiunile necesare. Penele se taie oblic pe ambele fețe, pe cînd scîndurelele se taie în pană pe o singură față. Pentru executarea unei împănări se folosesc două plăci de ebonită, aplicate cu fața riflată pe pereții vaselor care trebuiesc împănate. Peste plăcile de ebonită se așază două scîndurele de lemn. Între scîndurele se introduce o pană de lemn bătută cu ciocanul. Penele noi se croiesc mai lungi la prima măsurare, se bat pînă la efectuarea împănării, se scot și se taie la măsura necesară rezultată. Prevăzînd o gaură în partea ei groasă, pana poate fi scoasă fără greutate, ori de cîte ori va fi nevoie.

Piesele de lemn se parafinează, cufundîndu-le cîteva minute într-un vas cu parafină fierbinte și lăsîndu-le apoi să se scurgă.

După controlul izolației elementele se așază cu atenție pentru a evita spargerea vaselor de ebonită și este bine să se înceapă cu elementele de la pereții cutiei.

Montarea se realizează respectînd anumite reguli:

— vasele de ebonită trebuie să stea vertical și sprijinite bine pe fund — la nevoie se pun adausuri de carton asfaltat;

— pereții vaselor alăturate se juxtapun, indiferent dacă au sau nu plăci riflate între ei;

— poziția elementului trebuie să respecte alinierea împănării și lungimea legăturilor dintre elemente;

— dispozitivul de împănare trebuie să asigure fixarea elementelor în cutie; el angajează la fixare suprafețele mari ale vaselor, cu scopul de a împiedica deformarea lor la schimbările de temperatură și permite astfel ca, degajînd după un timp penele, elementele să poată fi scoase cu ușurință din baterie.

Penele izolează electric șirurile de elemente între care există tensiuni mai mari. La o baterie de electrocar, de exemplu, sînt suficiente două linii de împănare, una în lungul bateriei și a doua în latul ei.

Scîndurelele de împănare și plăcile striate se găsesc cu latura superioară la circa 20 mm sub marginea de sus a vasului de ebonită, pentru a nu permite curenți de scurgere.

După terminarea operației de împănare, izolația electrică a bateriei, măsurată cu megohmetrul, trebuie să fie corespunzătoare (minim 1 MΩ).

Montarea capacelor. Capacele profilate se sprijină pe polii sau pe punțile elementului. Etanșarea lor este uneori realizată cu adeziv, alteori de cauciuc moale pe poli și la marginea capacului.

Turnarea adezivului de etanșare. Aceasta se execută la cald, cu canciocul. În primul rînd se închid, cu șuvițe de carton asfaltat subțire sau asbest, locurile pe unde adezivul ar putea să se scurgă în element sau între vasele elementelor, în cazul etanșării intervalelor dintre ele.

Montarea legăturilor sudate. Operația a fost descrisă la pct. 6.1.3.2. Ea se execută după împănare sau după etanșarea cu adezivi.

Turnarea bornelor. Aceasta se execută întrebuințînd forme de turnare (așezate pe polul pozitiv al primului element și pe polul negativ al ultimului element al bateriei), plumb tare în vergele groase și aparatul de sudură cu flacără mijlocie.

6.1.3.3. Repararea acumulatoarelor staționare

Acumulatoarele staționare cu plăci pozitive tubulare și negative pastate se repară la fel cu cele de tracțiune.

Acumulatoarele staționare cu plăci de mare suprafață, în construcție deschisă, de capacitate mică și mijlocie au fost înlocuite sau sînt în curs de înlocuire cu acumulatoare de tip staționar, cu plăci tubulare, și repararea lor se face la fel.

Acumulatoarele staționare cu plăci de mare suprafață, de capacități mari, se repară de echipele de specialiști ale producătorului, după instrucțiunile acestuia și cu reperele stabilite cu ocazia reviziilor.

6.2. ORGANIZAREA REPARAȚIILOR ACUMULATOARELOR ALCALINE

În țara noastră acumulatoarele alcaline au o pondere relativ mică și nu implică o organizare specială. Atelierele de reparare a acumulatoarelor acide pot fi prevăzute cu o încăpere separată, în afara zonei de acizi evacuați la formare, pentru controlul și remedierea acumulatoarelor alcaline. În afară de lucrările de întreținere, acumulatoarele în vase metalice, au repere cu aceeași durată funcțională, care se uzează simultan, în aceeași măsură, și nu necesită înlocuiri de repere funcționale la elemente.

DEPISTAREA DEFECTELOR EXTERIOARE ȘI REMEDIEREA LOR

După o utilizare necorespunzătoare (scurtcircuite exterioare accidentale, folosirea unor electroliți necorespunzători, neetanșare corectă și carbonatarea electrolitului, legături corodate sau degradate), bateriile se pot repara fără să fie nevoie de dezmembrarea lor. De altfel această operație, în majoritatea cazurilor, nu se poate efectua ca și la acumulatoarele acide etanșe.

— Se înlătură efectele scurtcircuitelor: înlocuirea legăturilor, refacerea bornelor, înlocuirea elementelor defectate (dacă este cazul);

— Se înlocuiesc electroliții necorespunzători sau carbonați și se reface etanșarea ventilelor;

— Se înlocuiesc legăturile corodate și se previne deversarea electroliților;

— Se reface izolația dintre elemente (căptușeala de ebonită sau material plastic) dacă este cazul.

ÎNCĂRCĂRI DE CONTROL CU ÎNLOCUIREA ELEMENTELOR DETERIORATE

Într-o baterie, după încărcări și descărcări controlate se pun în evidență elementele necorespunzătoare. Dacă nici după încărcări individuale și de egalizare nu se poate reface capacitatea funcțională, elementele defecte se înlocuiesc și se refac astfel parametrii bateriei.

Acumulatoarele pentru demaraj auto, utilizate numai în cazuri speciale, sînt de tipul Ni-Cd. În varianta cu plăci sinterizate, au rezistența electrică foarte redusă și asigură cupluri de pornire ridicate. Aceste acumulatoare, afară de întreținere, nu au nevoie de alte intervenții. Un atelier specializat le poate asigura egalizarea capacitivă și refacerea integrală a parametrilor funcționali. Descărcarea profundă și păstrarea lor în această stare nu afectează capacitatea electrozilor. După o încărcare normală controlată, bateria își recapătă valorile nominale.

Acumulatoarele Ni-Fe nu sînt indicate pentru funcționarea în tampon cu sursa. Încărcarea acestora cu valori de curent mai mici de 0,33 I_5 devine neeficace și nu se recomandă utilizarea pe autovehicule.

Acumulatoarele Ni-Cd cu plăci foliacee sînt indicate la demarajul motoarelor de avion, pentru puterile lor de vîrf deosebit de ridicate. Ele sînt supuse unui control riguros și dacă este nevoie în atelierele de specialitate, se înlocuiesc elementele care dau semne de oboseală. Fiabilitatea acestora trebuie să fie deosebit de ridicată.

La avioane de mare viteză, unde masa acumulatoarelor se cere să fie cît mai redusă, foarte indicate sînt acumulatoarele Ag-Zn care au energiile specifice și puterea specifică mai mare decît a oricărui cuplu din fabricația curentă. Viața acestor acumulatoare fiind mai redusă decît a celorlalte cupluri clasice, nu se pune problema reparațiilor. Elementele suspecte se înlocuiesc și dacă este cazul se schimbă bateria în totalitatea ei și se recuperează argintul și celelalte repere sănătoase.

ACUMULATOARELE ALCALINE ETANȘE

În această categorie intră cu pondere majoritară acumulatoarele Ni-Cd În ultimii 15—20 ani, aceste acumulatoare au avut salturi calitative remarcabile, în special în privința fiabilității. Ele, fiind sursele unor echipamente electronice, au ajuns la același nivel de fiabilitate, iar durata lor de viață utilă (7—10 ani la 25°C) le situează la nivelul numeroaselor sisteme electronice.

Ca surse de curent capabile să funcționeze în sarcină, suprasarcină și în regimuri variate de descărcare, fără să degaje în exterior gaze, nu necesită nici un fel de mentenanță.

Acumulatoarele Ni-Cd etanșe, din punct de vedere al fiabilității, au două perioade distincte:

— perioada de tinerețe (20—30 cicluri funcționale) cu un număr statistic de 10^{-5} defecte/ciclu. Rezultă că la 300 baterii de 12 V (10 elemente pe baterie) în timpul celor 30 cicluri există un singur acumulator defect.

— perioada de viață utilă este estimată la 500 cicluri de profunzime 100% sau 2 500 cicluri de descărcări cu profunzimi de 50%. Pentru un număr de defecte $\lambda = 10^{-6}$/ciclu, la acumulatoarele cilindrice și respectiv $\lambda = 10^{-7}$ defecte/ciclu, la acumulatoarele buton, înseamnă că, pe parcursul perioadei de viață utilă, procentul de acumulatoare defecte este sub 1%.

În această situație, chiar dacă ar fi posibilă, reparația acumulatoarelor nu se justifică.

6.3. FINISAREA. ÎNREGISTRAREA REPARAȚIILOR

Repararea acumulatoarelor implică răspundere și de aceea o baterie reparată, la fel cu o baterie nouă, trebuie să fie exploatată corect, iar perioada de viață utilă să fie cît mai mare.

După reparația propriu-zisă se impune un număr de operații de finisare.

— marcarea distinctă a semnelor + și — pe bornele bateriei;

— marcarea datei reparației (luna și anul);

— numărul distinctiv al celui care a controlat și răspunde de operație;

— marcarea cu chernerul a centrului de pol, la legăturile sudate pentru facilitarea unei eventuale noi demontări;

— marcarea seriei bateriei și numărul de ordine al elementelor componente;

— netezirea, cu flacără, a bitumului de etanșare, dacă este cazul;

— curățirea, cu o perie fină de sîrmă, a legăturilor, în special la suduri;

— ungerea legăturilor cu un strat fin de vaselină protectoare;

— vopsirea, sau corectarea vopselei, la cutia conteiner a bateriei, în exterior (vopsirea de protecție în interior s-a făcut înainte de montarea și împănarea elementelor);

— consemnarea reparației în registrul de bord al bateriei;

La bateriile importante, în special, registrul trebuie să cuprindă:

— constatări globale, constatări detaliate după dezafectarea bateriei;

— desfășurarea și specificul lucrărilor de reparație;

— enumerarea procedeelor folosite și rezultatele finale;

— sublinierea cauzelor care au condus la defectări;

— măsuri ce trebuiesc luate pentru prevenirea unor defecte similare;

— particularități legate de reparații și modificările efectuate (dacă este cazul);

— sublinierea operațiilor periodice de perspectivă în întreținerea bateriei;

Observațiile suplimentare se fac în scopul evitării greșelilor de întreținere și exploatare, ca durata de viață să fie cît mai mare.

7.
DOMENII NOI DE UTILIZARE ŞI ACUMULATOARE DE PERSPECTIVĂ

7.1. ELECTROMOBILUL

În ultimele două decenii, automobilul electric, care a fost dat uitării după anul 1920, a fost readus în discuțiile specialiștilor ca o soluție de viitor pentru circulația urbană și interurbană. La aceasta au contribuit:

— poluarea alarmantă a aerului, la care aportul autovehiculelor erai de 61% (S.U.A.— 1966);

— criza petrolului și perspectiva epuizării rezervelor cunoscute în următorii 50—60 ani.

7.1.1. ELECTROMOBILUL ALIMENTAT DE SURSE ELECTRICE CONVENȚIONALE

Dintre sursele autonome de alimentare a electromobilului, acumulatoarele electrice cu putere medie și instantanee ridicată, cu număr mare de cicluri funcționale, robuste la solicitările mecanice (vibrații, zdruncinături, accelerări) s-au dovedit a fi cele mai indicate.

Pentru etapa I-a de dezvoltare a electromobilului, acumulatoarele de fabricație curentă, acumulatoarele acide cu plumb, reprezintă soluția cea mai economică. Ele pot asigura o autonomie funcțională de (40—70) km, sub o viteză medie de (40—60) km/h, respectiv o viteză maximă de 90 km/h, cu un consum specific de energie de (110—120) Wh/tkm.

Încărcătura utilă și bateria reprezintă (55—60) % din greutatea totală a electromobilului (respectiv circa 40% bateria și (15—20)% sarcina utilă) și aceasta datorită faptului că energia specifică a acumulatoarelor cu plumb în regim funcțional de 2 h este de (25—30) Wh/kg. Dacă energia specifică, în acest regim funcțional, ar putea fi majorată la 50 Wh/kg, în componența sarcinii totale bateria ar reprezenta (15—20)% și sarcina utilă 40%.

Această energie specifică este greu de obținut cu acumulatoare acide, în schimb acumulatoarele alcaline (și în special Ni-Cd și Ni-Zn, cu electrozi sinterizați) au energii specifice mult mai ridicate în regimuri rapide.

Electrozii de nichel sinterizat de grosime redusă (1,1 mm) de mare porozitate, asigură în regim de 3 h energii specifice de ordinul a (50—60) wh/kg, au o durată de viață de 500—1 000 cicluri funcționale, cu profunzimi de descărcare de 80%. Costurile specifice sînt de 1,5—2 ori mai ridicate decît ale acumulatoarelor omoloage, cu electrozi de plumb.

Bateriile Ni-Zn, așa cum am arătat în capitolul respectiv, se anunță un candidat cu valențe tehnice și economice demne de luat în considerare: energii specifice de ordinul a (70—90)Wh/kg, puteri specifice cu 50% mai ridicate decît ale acumulatorului cu plumb (90—120 W/kg), cu cicluri de viață de același ordin, dar cu perspectiva dublării lor, iar costurile specifice sînt 1,1—1,2 ori mai ridicate, dar cu tendința de reducere după perfectarea unor tehnologii de mare productivitate.

Din fabricațiile curente, tot pentru prima etapă, Suedia folosește cu succes acumulatoarele Ni-Fe. Cu energie specifică (în regimuri rapide) de (45—60)Wh/kg, cu densitate de putere de (90—125)W/kg, cu cicluri de viață mai mari de 1 000 și cu costuri care tind să se apropie de cele ale acumulatorului acid cu plumb, acest acumulator, în țările cu fabricație de tradiție, se anunță o soluție bună. Totuși, faptul că acest tip de acumulator la temperaturi negative are o capacitate redusă, practic neutilizabilă, îi limitează perioada de utilizare sau îi impune un sistem de încălzire.

Prin limitele sale, un electromobil, alimentat de la un acumulator clasic, nu poate intra în competitivitate cu automobilul acționat de motoarele cu ardere internă în varianta lor modernă, din următoarele motive:

— autonomia funcțională, de (60—100)km, îi limitează aria de activitate la necesitățile citadine;

— bateria reprezintă (30—40)% din masa totală a vehiculului, iar sarcina utilă abia (15—25)%;

— timpul necesar unei încărcări complete (3—7)h este mare și stațiile de încărcare nu vor putea face față, în special în timpul zilei;

— energia electrică, provenită în cea mai mare parte tot din combustibili fosili, face ca valoarea transportului per tonă.km să fie mai ridicată decît la automobilul clasic;

— viteza medie și viteza maximă fiind mai reduse, măresc durata transportului.

Cu toate acestea, chiar în această fază de primă tinerețe a electromobilului, există avantaje care justifică perseverența și ieșirea din inerția tradiției. Astfel:

— avantajele ecologice, resimțite în special în centrele aglomerate [(40—60)% din noxele care poluează atmosfera provin din gazele eșapate de autovehicule];

— avantaje economice, la nivelul economiei naționale, rezultate din diferențele de randament. Practic, un motor cu ardere internă are un randament global de (4,4—10)%, în timp ce randamentul total al unei vechicul electric este de (20 . . . 40)% cu același efect util se consumă de 4—5 ori mai puțină materie primă energetică (fără să se ia în calcul și diferența de calitate a acesteia);

— în țările în care ponderea energiei hidroelectrice este mare sau energia eoliană și fotovoltaică, disponibilă, poate alimenta stațiile de încărcare, economia de petrol este importantă. În Elveția, de exemplu, datorită surselor hidroenergetice ale țării, consumul de energie pentru electromobil poate fi asigurat în proporție de 60% la prețuri avantajoase. S-a apreciat că generalizarea automobilului electric permite reducerea consumului de petrol, pentru transporturile interne, de la 3 milioane tone la mai puțin de 90 000 tone;

— electromobilul este mai silențios, mai curat și costurile de întreținere sînt mai reduse.

În tabelul 7.1 s-au înscris parametrii unor electromobile de 4—5 locuri echipate cu baterii de avangardă Ni-Zn.

Tabelul 7.1

Parametrii electromobilului ușor

Parametrii de bază		Sursa de alimentare		
		Acumulatoare acide cu plumb	Acumulatoare Ni-Zn	Acumulatoare de perspectivă
Energia specifică în regim de 3 h [Wh/kg]		25—55	70	100—150
Puterea de vîrf (media pe 15 s) [W/kg]		90—110	125—150	200—300
Puterea medie (la o descărcare de 0,5 h) [W/kg]		35—50	80—95	120—250
Viteza de vîrf [km/h]		60—80	90	120
Viteza medie [km/h]		40—50	50	80
Autonomie funcțională [km]		60—100	120	250—300
Energia disponibilă [kWh]		15—30	30—50	25—75
Masa bateriei raportată la întreaga masă [%]		15—40	12—15	8—12
Sarcina utilă [%]		15—40	30—45	50
Timpul de accelerare de la 0—30 km/h [s]		5	4	3
Durata funcțională [cicluri]		250—400	400—600	peste 2000
Durata	încărcare [h]	4—8	3—5	1—3
	descărcare [h]	2—4	1—3	2—4

Parametrii de perspectivă înscriși în ultima coloană, necesari pentru a putea rivaliza cu automobilul clasic, presupun realizarea unui acumulator cu calități de excepție.

Randamentul unei baterii și în special al bateriilor acide cu plumb, scade cu intensitatea regimului de descărcare și de aceea autonomia funcțională depinde de modulațiile de putere ale tracțiunii în raport de traseu (opriri și porniri dese, variații de pantă, accelerări ș.a.). Chiar în perimetrul citadin se poate întîmpla ca rezerva de energie a bateriei să nu fie suficient de mare ca să se ajungă la punctul terminus, unde se operează încărcarea. Aceste situații delicate implică intervenții și remorcări.

7.1.2. ELECTROMOBILUL CU ACȚIONARE HIBRIDĂ

Dependența electromotorului cu acționare unică (baterie de acumulatoare) de stația de încărcare constituie un mare neajuns. Acest neajuns nu se face atît de mult simțit la autovehiculele electrice cu parcurs bine definit și limitat (electromobile pentru distribuirea poștei, pentru rețeaua alimentară, pentru legătura dintre întreprinderile industriale și gara de mărfuri ș.a.), întrucît acestea se pot asigura de o încărcare completă în timpul nopții sau pot recurge la schimbarea bateriei. Pentru electromobilele aflate în uz personal pot apărea situații, pe un traseu nedefinit, în care încărcarea nu este posibilă, sau, dacă își continuă rularea cu viteză redusă, unele elemente vor ajunge la zero și își schimbă polaritatea. Acest fapt poate duce la degradarea sau chiar distrugerea bateriei. Astfel de cazuri apar mai frecvent iarna cînd capacitatea medie a bateriei se reduce cu atît mai mult cu cît temperatura este mai joasă.

Acționare hibridă: motor cu ardere internă-baterie de acumulatoare

Creșterea gradului de independență și mărirea parcursului mediu zilnic (ajungîndu-se chiar pînă la autonomie funcțională de 200—300 km) s-a realizat cu ajutorul unei acționări hibride: baterie de acumulatoare dublată de un motor cu ardere internă.

Acționarea hibridă poate fi de tip serie sau de tip paralel. Acționarea de tip serie este tot o acționare prin alimentarea de la baterie a motorului de curent continuu cuplat pe axul roților, însă este prevăzut cu un complex auxiliar: motor cu ardere internă, generator de curent alternativ, redresor (vezi fig. 7.1). Bateria, în cazul cînd capacitatea disponibilă se reduce sub o limită considerată critică, este încărcată de redresorul complexului auxiliar și menținută în stare de funcționare. Acest tip de acționare este rentabil, motorul cu ardere internă fiind solicitat numai în caz de nevoie.

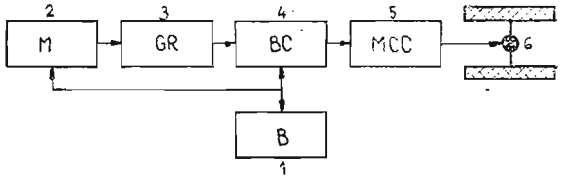


Fig. 7.1. Schema de acționare hibridă — serie:
1 — bateria de acumulatoare; *2* — motorul cu ardere internă; *3* — generator-redresor; *4* — blocul de control; *5* — motorul de curent continuu; *6* — axul de transmisie.

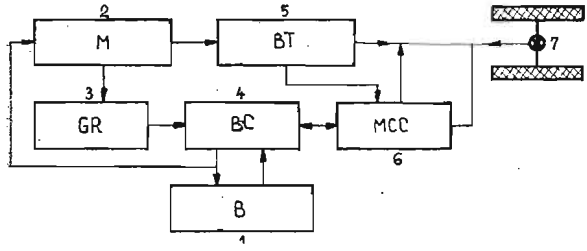


Fig. 7.2. Schema de acționare hibridă-paralel:
1 — bateria; *2* — motorul de combustie; *3* — grupul generator-redresor; *4* — blocul de control; *5* — blocul de transmisie (însumare cupluri); *6* — motorul de curent; continuu și recuperator *7* — axul de transmisie.

Acționarea în derivație are un randament mai ridicat decît cea în serie, motorul cu ardere internă acționînd direct, printr-un mecanism paralel, axul roților ca și motorul de curent continuu, și în permanență. Bateria prin motorul de curent continuu acoperă vîrfurile de sarcină. Pentru asigurarea însumării cuplurilor s-au elaborat scheme electrice adecvate. Figura 7.2 reprezintă o acționare hibridă-paralel.

Acționarea paralel cu utilizarea unei frînări recuperatoare de energie reprezintă o soluție care contribuie la creșterea randamentului, respectiv la o economie suplimentară de combustibil lichid și la un spor de autonomie funcțională.

Avantajele acționării hibride, pe lîngă creșterea autonomiei funcționale sînt:

— reducerea poluării, mai ales la pornire-oprire cînd acționarea se face electric, cu motorul de curent continuu;

— creșterea randamentului global;

— reducerea consumului de carburant cu (40—60)% mai ales în condițiile circulației urbane cu opriri și porniri dese.

În acționarea hibridă s-a constatat că la încărcarea bateriei au loc pierderile maxime și ele sînt cu atît mai mari cu cît rezistența internă a acumulatoarelor este mai ridicată. De aceea, pentru acumulatoarele acide se recomandă baterii cu plăci subțiri, cu separatoare tip poșetă, în montaj rigid, și cu energie specifică ridicată. În Japonia s-au obținut rezultate bune cu electrozi poroși de tip folie (SHIN KOBE ELECTRIC CO), cu electrozi multistrat (JAPAN STORAGE BATTERY CO), utilizați și în varianta cu electrolit circulant (YUASA BATTERY CO).

În acest gen de acționare, pierderi minime la încărcare se obțin cu bateriile Ni-Cd cu electrozi sinterizați de tip folie.

O variantă economică de acționare hibridă-paralel o reprezintă cea din figura 7.3. Pe același ax de transmisie este cuplat motorul cu ardere internă (*2*) și un dinamotor de curent continuu, cu excitație separată (*3*) care poate îndeplini și funcția de generator la recuperarea energiei de frînare. Se folosește un sistem convențional de cutie de viteze și cuplaj (*5*). Pedala

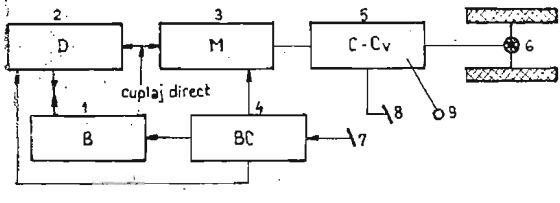


Fig. 7.3 Acționare hibridă-paralel cu dinamotor:
1 — baterie; *2* — motor-generator de curent-continuu (dinamotor); *3* — motor de combustie; *4* — bloc de control; *5* — bloc de cuplaj și cutia de vitezel; *6* — axul de transmisie; *7* — pedală de accelerare; *8* — pedală de cuplaj; *9* — schimbător de viteze.

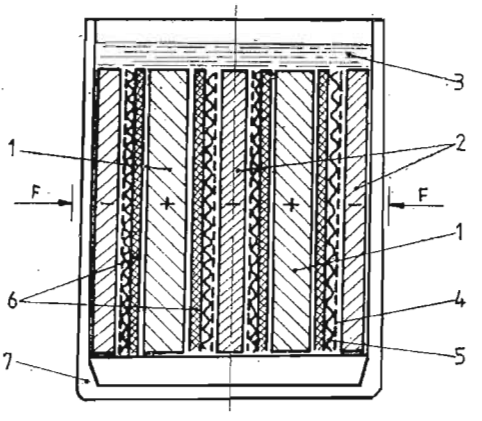


Fig. 7.4. Schema structurală a unui element precomprimat:
1 — catod (*n* buc./element); *2* — anod (*n* + 1 buc./elem.); *3* — electrolit; *4* — împislitură din fibre de sticlă; *5* — folie perforată și ondulată; *6* — separator microporos; *7* — vas din material plastic, elastic; *F* — forța de precomprimare (1 kg/cm²).

de accelerare (*7*) acționează asupra blocului electronic de control, iar pedala (*8*) se folosește la cuplaj. Pentru schimbarea vitezelor se acționează din maneta (*9*).

Pentru electromobilul alimentat de la baterii acide cu electrozi de plumb o problemă deschisă rămîne reducerea duratei de încărcare, fără ca aceasta să afecteze durata de viață. O încărcare rapidă presupune curenți mari, cu efecte dinamice asupra electrozilor și tendința de desprindere a masei active. S-a constatat că zonele de grilă fără masă activă reprezintă pentru plăcile pozitive punctele de coroziune rapidă, care le scurtează sensibil durata de viață. Cercetătorii francezi (Univ. Paris—Laboratoarele de geniu electric) au constatat că asupra unor acumulatoare cu structură specială, dacă se exercită o presiune de (0,4—1,0)kg/cm² de electrod se poate face în 30 de minute o încărcare de 80% din C_n la tensiunea constantă de 2,65 V/element.

Durata de viață nu numai că nu scade, dar crește la 1 500— 2000 cicluri. Presiunea exercitată asupra electrozilor mărește aderența masei active de grătar și reduce coroziunea acestuia.

Electrozii, de tip pastat, au o separare specială, cum rezultă din figura 7.4.

Acționare hibridă: surse de mare energie-acumulatoare de putere

Acționarea hibridă, constînd din asocierea unui motor cu ardere internă bateriei de acumulatoare, nu elimină integral folosirea combustibilului lichid și, respectiv poluarea atmosferei. Prin dublarea bateriei de acumulatoare de putere specifică ridicată cu o baterie cu energie specifică ridicată (pilă metal-aer sau pilă de combustie) se realizează un hibrid care are și autonomie funcțională îmbunătățită și nici nu poluează atmosfera.

Bateria cu rezervă energetică ridicată încarcă bateria de acumulatoare mai ales în perioada de repaus sau cînd se rulează cu consum minim de energie. Acumulatorul compensează solicitările de vîrf (porniri, accelerări, trasee în pantă) și se încarcă cu atît mai repede cu cît rezistența sa inter-

nă este mai redusă. Baterii din sistemul zinc-aer sau fier-aer asociate cu acumulatoare acide cu Pb sau Ni-Cd constituie o soluție de perspectivă.

Un sistem hibrid (realizare a firmelor Bosch, Daimler, Varta și Benz) îl constituie electrobuzul „duo" care circulă, alimentat de o baterie de acumulatoare cu plumb, pe un traseu bine definit și se conectează periodic la rețeaua de troleibuz pentru încărcarea acumulatoarelor și chiar pentru propulsie în zone mai dificile.

7.1.3. ELECTROMOBILUL CU SURSE ELECTROCHIMICE NECONVENȚIONALE

Ca electromobilul să se poată impune, în competitivitatea lui cu autovehiculele clasice, pe lîngă îmbunătățiri de ordin funcțional este nevoie de:

— reducerea costurilor de fabricație și de întreținere, la un nivel apropiat de cel al automobilului de tradiție, cu carburanți lichizi;

— asimilarea unor acumulatoare cu rezerve practic inepuizabile de materii prime și materiale de bază sau cu posibilități de reciclare a acestora sub randament ridicat și costuri reduse;

— fabricația, exploatarea și întreținerea acestor acumulatoare să nu fie poluantă și să nu prezinte un grad ridicat de periclitate.

Pentru realizarea acestor deziderate activitatea de cercetare s-a orientat spre:

— optimizarea structurală a electromobilului: componență, format aerodinamic de minimă rezistență, materiale ușoare cu proprietăți mecanice ridicate;

— perfectarea unui cuplu electrochimic cu energie și putere specifică adecvată unei funcționalități optime (autonomie funcțională, cicluri de viață, autodescărcări reduse, rezistență la șocuri și vibrații).

Optimizarea structurală a electromobilului

Preluarea constructivă a unui vehicul clasic, chiar dacă este forma cea mai evoluată a acestuia, nu este o soluție indicată pentru electromobil. Înlocuirea motorului cu ardere internă de masă M printr-o baterie de masă $(1{,}5—2)M$ angajează diferit structura de rezistență, sistemul de suspensie și modifică poziția centrului de greutate al ansamblului.

Structura de rezistență corespunzătoare, amplasarea bateriei cît mai jos posibil și în centrul de greutate al ansamblului, într-un compartiment bine ventilat și fără legătură cu compartimentul util, obligă modificări profunde care nu se pot realiza printr-o simplă adaptare a actualului design. Accesul la baterie pentru control sau înlocuiri, trebuie să se realizeze ușor, de regulă prin lateral, de o singură parte sau de ambele părți, cu modul sanie sau cărucior.

Utilizarea reperelor din masă plastică sau materiale ușoare cu fibre de sticlă (acolo unde este posibil) reduce masa globală, mărește rezistența la coroziune și contribue substanțial la diminuarea pierderilor. Aceste pier-

deri nu depind numai de greutatea totală a electromobilului. Forma aerodinamică, de minimă rezistență la deplasare, pentru o viteză dată, trebuie atent coroborată cu modul de exploatare al electromobilului.

Schematic, se poate spune că un electromobil constă din: șasiu, trenul de transmisie, roți cu electromotorul calat pe ax și bateria de acumulatoare.

Funcțional, trebuie să se creeze un echilibru dinamic între forța de propulsie și forțele rezistente. Pentru ca forța de propulsie să fie cît mai redusă, respectiv bateria de capacitate și masă mai mică, este nevoie ca fiecare componentă a forței de rezistență să fie analizată și optimizată.

$$F_t = F_r + F_p + F_a + F_v, \tag{7.1}$$

în care: F_t este forța totală de propulsie; $F_r = Mgk$ — forța de rulare (M — masa; g — accelerația gravitației și k — coeficientul de frecare); $F_p = Mg \sin\alpha$ — forța tangențială, opusă forței de tracțiune la urcarea unei pante de unghi α; $F_a = Ma$ — forța de accelerare; $F_v = \rho k A V^2$ — forța vîntului în care ρ este densitatea aerului, k — un coeficient de formă, A — aria frontală, V — viteza, în km/h.

Forța de rulare, fiind proporțională cu masa totală, se poate reduce sensibil prin utilizarea unor componente rezistente mecanic, dar ușoare (aluminiu, mase plastice, fibre de sticlă) și prin folosirea unor pneuri adaptate mărimii electromobilului, vitezei medii de rulare și drumului parcurs (dacă electromobilul are un traseu stabilit). Forța de rulare depinde în foarte mare măsură de calitatea drumului: trecerea de la un drum neted la un drum nisipos (cu pietriș) dublează valoarea forței de rulare. Ea este însă influențată în mai mică măsură de pantă: creșterea cu 10% a pantei atrage după sine o creștere a forței de rulare cu aproximativ 1%. Rezistența la rulare depinde și de viteză. Pentru un electromobil de 1 000 kg, la o viteză de 50 km/h, pe drum asfaltat, acoperirea pierderilor provocate de rezistența globală de rulare implică o putere de (1,5—2)kW.

Pierderile în pantă sînt și ele proporționale cu masa electromobilului cu unghiul de pantă și viteza de deplasare. Pentru o pantă de 4%, la un electromobil de greutate menționată, care urcă cu viteză de 50 km/h, este angajată o putere de (4,5—5)kW.

Pierderi de accelerare sint cele provocate de inerția masei totale a vehicolului la care se adaugă cele provocate de inerția pieselor în rotație. Acestea din urmă sînt sub 10% și pentru un anumit tip constructiv și la o viteză medie dată are o valoare constantă care adeseori se neglijează în calcule.

Energia de accelerare variază mult cu viteza. La o viteză de 50 km/h, pentru o accelerare de 1,2 m/s², puterea angajată este de (10—12)kW, iar la o viteză de 80 km/h, și aceiași accelerare, este nevoie de (18—20)kW.

Pierderi datorită forței vîntului (aerodinamice) depind în mare măsură de viteză, de aria frontală maximă, de densitatea aerului și forma aerodinamică a vehicolului, caracterizată printr-un coeficient dinamic de reținere (frînare) ($F_v = 0{,}5\ \rho C_d A_i V^2$). Pentru o viteză medie dată, pierderile sînt mult influențate de coeficientul C_d. Acest coeficient a fost diminuat prin modificări de profil și modernizări de la 0,84 la 0,25, la electromobilul optimizat aerodinamic, iar pierderile de putere provocate de rezistența aerului, s-au redus peste 60%, la o viteză dată. Pierderile aerodinamice sînt mult influențate de viteză:

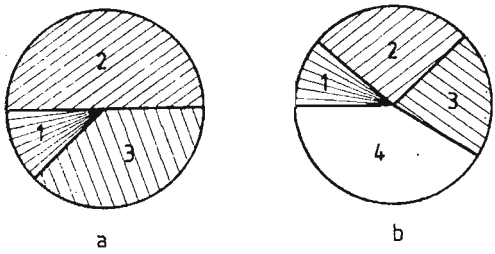


Fig. 7.5. Reprezentarea schematică a energiei consumate:
a — la electromobilul convențional; *b* — la electromobilul optimizat;
1 — pierderile de energie pe circuitul de putere (randament, încălziri); 2 — pierderi aerodinamice; *3* — pierderi de rulare; *4* — economii rezultate din optimizări (aproximativ 45%).

— la 30 km/h ... aproximativ 1,5 kW
— la 50 km/h ... aproximativ 2,0 kW
— la 80 km/h ... aproximativ 10,0 kW

Printr-o optimizare structurală a electromobilului se pot reduce în special pierderile aerodinamice, și pierderile de rulare. Pierderile legate de transferul de putere sursă-motor, în multiplele solicitări (porniri, accelerări, mersul în pantă) rămîn în general aceleași.

În figura 7.5 s-a reprodus schematic energia consumată, pe componente, la un electromobil convențional (*a*) și la unul cu structură optimizată (*b*). Economia de energie, la o viteză de 80 km/h, este de aproximativ 45%.

În tabelul 7.2 s-au înscris exigențele diferitelor tipuri de electromobile pentru a fi acceptate de marele public și pentru a putea intra în competiție

Tabelul 7.2

Parametri necesari pentru diferite tipuri de electromobile

Parametri impuși și derivați	Turism particular	Auto utilitar	Taximetru urban	Autobuz urban
Greutate proprie [kgf]	1500	635	1500	9000
Greutate totală [kgf]	1800	800	1800	13600
Număr de locuri	6	2	6	60
Viteza max. după 15 s [km/h]	90	45	60	50
Aria frontală (A) [m^2]	2,30	1,70	2,30	7,40
Coeficientul de frînare dinamică	0,35	0,25	0,35	0,85
Eficiența transmisiei electrice [%]	82	72	75	84
Autonomie funcțională [km]	350	100	250	200
Putere maximă, motor [kW]	70	12	36	135
Putere maximă, baterie [kW]	85	17	48	160
Viteza maximă [km/h]	160	100	125	90
Energia furnizată [kWh]	100	8,5	75	300
Energie consumată la încărcare [kWh]	122	12	100	357
Greutatea bateriei [kgf]	570	280	625	2857
Energia specifică [Wh/kg]	175	30	120	105
Puterea specifică [W/kg]	150	42	77	56

cu omoloagele lor cu combustibili lichizi. Bateriile de acumulatoare, care vor putea satisface aceste exigențe, vor fi selectate după criterii tehnico-economice și în raport de rezerva de materii prime și materiale care să le asigure o fabricație, practic, nelimitată.

Din tabelul 7.2 rezultă că acumulatoarele clasice pot satisface doar autoutilitarele. Perfecționarea cuplului Ni-Zn și a bateriilor metal-aer ar putea asigura autonomie funcțională mai ridicată și eficiențe economice sporite, mai ales prin reciclarea acumulatoarelor uzate și a produselor de reacție.

Electromobilul competitiv cu mașinile propulsate de motoare cu ardere internă implică însă surse cu energii și puteri specifice mai ridicate. În tabelul 7.3 s-au înscris cîteva din cuplurile de perspectivă cu parametri caracteristici. Cuplul plumb-acid a fost trecut în tabel ca element etalon pentru costurile specifice.

Tabelul 7.3

Cupluri de perspectivă pentru electromobil și parametri caracteristici

Cuplul	Tensiunea în circuit deschis [V]	Cicluri funcționale	Randamentul energetic [%]	Temperatura de lucru	Costurile relative [%]
$Pb-PbO_2$	2,10	1000	75	ambiantă	100
$Zn-Cl_2$	2,12	500	65—70	ambiantă	72
$Li-TiS_2$	2,50—2,00	1000	70	ambiantă	80
$Na-S$	2,08—1,75	2000	75	300—350	100
$LiAl-FeS_2$	2,10—1,60	1000	75	375—475	100

Mecanismul de reacție și energia specifică (teoretică și practic realizabilă) au fost înscrise în tabelul 7.4.

Cuplul $Zn-Cl_4$ (un acumulator de tip „redox") pe lîngă faptul că are energia specifică de nivel apropiat valorii impuse de un electromobil modern are și costuri reduse. Dotat cu o membrană selectivă îmbunătățită, durata de viață și fiabilitatea pot fi optimizate, iar costurile de exploatare și întreținere mult reduse.

Tabelul 7.4

Mecanismul de reacție și energia specifică

Cuplul	Reacția chimică	Energia specifică [Wh/kg]	
		Teoretică	Posibil de realizat
PbO_2-Pb	$Pb + PbO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$	175	40—50
$Zn-Cl_2$	$Zn + Cl_2 \cdot 6\,H_2O \rightarrow ZnCl_2$ (soluție apoasă)	461	150
$Li-TiS_2$	$Li + TiS_2 \rightarrow LiTiS_2$	480	100
$Na-S$	$2\,Na + 3\,S \rightarrow Na_2S_3$	758	120
$LiAl-FeS_2$	$4\,LiAl + FeS_2 \rightarrow 2\,Li_2S + Fe + 4\,Al$	650	150

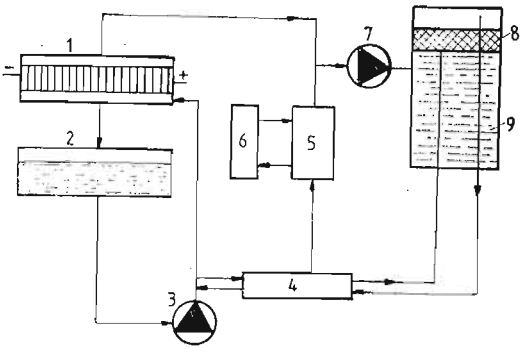


Fig. 7.6. Schema pneumo-hidraulică a bateriei $Zn\text{-}Cl_2$:
1 — baterie; *2* — decantor; *3* — pompă de electrolit; *4* — schimbător intermediar de căldură; *5* — sistem de răcire; *6* — agent de răcire; *7* — pompă de gaz; *8* — filtru; *9* — rezervor pentru stocarea clorhidratului solid.

Sistemul are însă și importante părți nevralgice, mai ales cînd bateria respectivă este destinată tracțiunii electrice. Clorhidratul se folosește în stare solidă, și în această stare stabilitatea impune temperaturi mai joase de 9°C. În timpul funcționării prin încălzire, se pune în libertate clorul, care odată amorsat provoacă autodescărcări importante, iar stoparea acestora implică un sistem auxiliar de răcire. Figura 7.6 reprezintă, schematic, un cuplu $Zn\text{-}Cl_2$.

Pompa de electrolit (*3*) funcționează atît în timpul încărcării cît și în timpul descărcării.

La încărcare, clorul se degajează din electrozii de grafit poros, iar zincul se depune, în granulație fină, pe suportul poros al electrozilor. Clorul degajat este evacuat din bateria (*1*), cu ajutorul pompei de gaz (*7*) în rezervorul de clorhidrat și la întîlnirea cu electrolitul răcit formează în rezervorul(*9*), clorhidratul.

În timpul descărcării, hidrogenul rezultat se combină cu clorul și formează HCl, care revine în electrolit, păstrînd constantă valoarea PH-ului. La limita de utilizare aproape integrală a clorurii de zinc (96%) bateria se consideră descărcată și se impune reîncărcarea ei. Și la descărcare ambele pompe funcționează continuu, în același sens.

Pentru asigurarea debitării clorului este necesară o încălzire a rezervei de clorhidrat și aceasta se face prin pomparea din rezervorul (*2*) a unei cantități strict necesare de electrolit cald (10—30)°C. În acest fel clorul rezultat din descompunerea clorhidratului trece prin filtrul (*8*) și reintră în circuitul pompei de electrolit (*3*) prin intermediul schimbătorului de căldură (4). Clorul dizolvat în electrolit participă la reacția de descărcare. În timpul descărcării sau al opririlor sistemul de răcire nu funcționează.

Păstrarea temperaturii sistemului, la nivelul de solidificare a clorhidratului, trebuie riguros controlată, ca să se evite accidentele nedorite: încălzirea, peste limită admisă, poate da naștere la presiuni periculoase, iar în caz de scăpări clorul poate provoca intoxicații.

Acest aspect, respectiv problemele de securitate, rezistență la coroziune a sistemului de circulație (pompe, conducte, rezervoare) și consecințele unor accidente de circulație fac ca acest sistem, economic și cu rezervă suficientă de materiale active, să nu fie un candidat de vîrf pentru electromobil.

• **Cuplul Na-S.** Un element sodiu-sulf este reprezentat schematic în figura 7.7. Există și elemente concepute invers, cu sodiul în afară, ca să se prevină coroziunea carcasei de oțel în contact direct cu sulful.

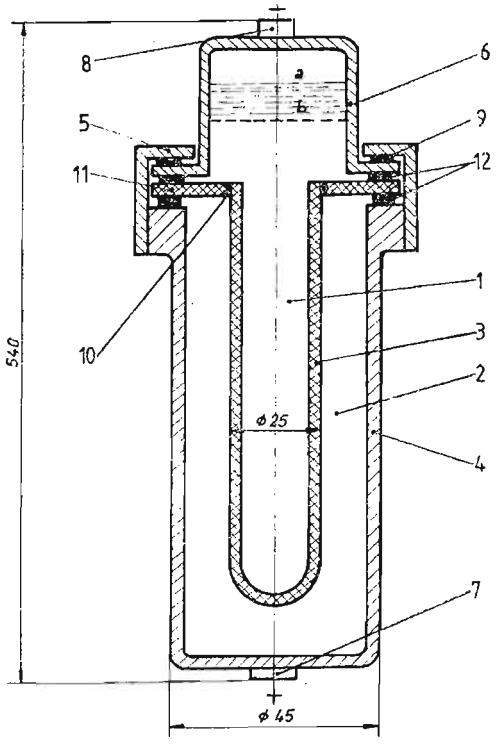


Fig. 7.7. Element sodiu-sulf: *1* — anodul de sodiu; *2* — catodul de sulf; *3* — tub de β — alumină; *4* — cămaşă de oţel; *5* — reper de asamblare; *6* — capac; *7* şi *8* — borne; *9* — inel izolator termorezistent; *10* — sigilare cu sticlă; *11* — inel de α — alumină; *12* — garnituri de etanşare.

Între anodul de sodiu şi catodul de sulf se găseşte un electrolit solid, din beta-alumină, care-şi păstrează integritatea în condiţiile de lucru (300—350°C). Electrozii lucrează în stare lichidă, nivelul *a*, al anodului fiind în stare încărcată, iar *b*, în stare descărcată. Catodul de sulf lichid fiind un izolator pentru conducţie este nevoie să se introducă fibre de carbon şi grafit care rămîn chimic inerte, în timpul reacţiei, chiar la temperatura de lucru. Aceste adausuri preiau şi variaţia de volum legată de procesul încărcare-descărcare.

Descărcarea are loc în două trepte: Na_2S_5 şi apoi Na_2S_3, iar tensiunea variază între limitele (2,8—1,75)V/element. Energia specifică indicată (de două-trei ori mai mare decît a elementelor convenţionale) şi numărul mare de cicluri funcţionale au impulsionat cercetarea, alocîndu-se fonduri importante pentru finalizare. Acumulatoarele Na-S constituie un candidat potenţial de prim plan atît pentru tracţiunea electrică cît şi pentru bateriile de mare capacitate destinate stocajului de energie electrică.

Ca acest cuplu să fie larg acceptat şi să se impună comercial este nevoie să se rezolve, cu un grad mare de fiabilitate, următoarele:

— să se elimine, în condiţiile de lucru date, coroziunea tubului de beta-alumină de sodiul topit, evitîndu-se astfel orice posibilitate de contact direct între electrozi şi urmările destructive;

— să se realizeze un oţel inoxidabil, rezistent la coroziunea sulfului topit în condiţii de temperatură ridicată;

— să se prevadă, în caz de accident eventualitatea contactului direct sodiu-sulf, sau contactul cu aerul atmosferic și să se conceapă baterii de așa manieră încît să existe o siguranță totală pentru personalul utilizator;

— să se asimileze garnituri de etanșare durabile, ca să se excludă contactul dintre electrozi sau cu oxigenul din atmosferă.

Cu toate că acest cuplu este recomandat de parametri săi funcționali ca o soluție pentru tracțiunea electrică, iar rezervele de sodiu și sulf asigură o fabricație de masă, problemele de coroziune activată de temperatură, îi reduc siguranța funcțională și fiabilitatea, iar temperatura de lucru implică (cel puțin în faza de amorsare) o sursă auxiliară de încălzire și o izolație termică, sigură și durabilă, față de reperele învecinate.

Realizările recente au depășit în bună parte aceste aspecte negative.

La „International Power Sources Symposium" din 1986 s-a comunicat o realizare remarcabilă a lui Chloride Silent Limited (Anglia), respectiv un acumulator sodiu-sulf cu energie specifică mare (200Wh/kg pe element) și cu o durată funcțională de 3 000 de cicluri încărcare-descărcare. Acest acumulator constituie una din sursele indicate pentru electromobilul cu autonomie funcțională ridicată. Elementul de bază are o poziție orizontală, cu sodiu periferic și catodul de sulf central. Electrolitul (beta-alumină) este permeabil numai la ionul de sodiu. În stare încărcată compartimentul central (în interiorul tubului de electrolit) este plin cu sulf pur, iar în exterior (în afara electrolitului) cu sodiu. La descărcare ionii de sodiu trec prin electrolit și formează polisulfide, iar nivelul sodiului, în exterior, scade continuu. De aceea, în jurul tubului de beta-alumină s-a plasat un strat de împîslitură poroasă permanent îmbibată cu sodiu, chiar cînd nivelul acestuia a scăzut, ca suprafața de contact dintre electrozi, prin intermediul electrolitului, să rămînă aceeași, și rezistența internă să nu crească. Elementul este închis într-un cilindru de oțel rezistent la acțiunea corozivă a sodiului; în plus el este căptușit lateral, în interior, cu o folie grafitată. Între sodiu și sulf, la capul tubului este plasată o barieră de material refractar, care împiedică, în caz de accident un contact abuziv între cei doi electrozi (v. fig. 7.8).

• **Cuplul LiAl-FeS.** Energia teoretică a cuplurilor cu electrozi de litiu este ridicată datorită greutății atomice foarte reduse la acest element. Pentru un cuplu Li-S energia specifică teoretică este de 2 600 Wh/kg. Problemele constructive și operaționale legate de un astfel de cuplu cu electrozi lichizi (la temperaturi ridicate) și de un electrolit corespunzător sînt greu de rezolvat pentru a face din el un acumulator cu aplicații practice în tracțiunea electrică.

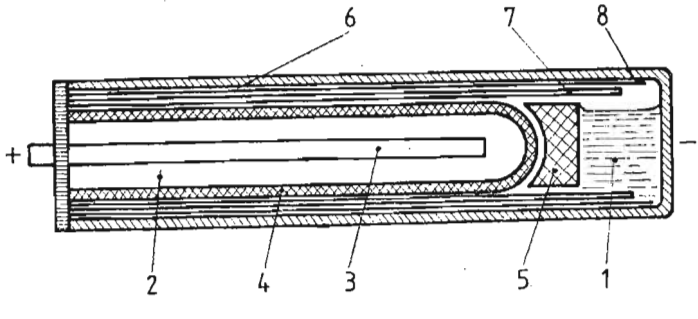


Fig. 7.8. Element sodiu-sulf poziționat orizontal: *1* — anodul (sodiu); *2* — catodul (sulf); *3* — tijă colectoare de curent; *4* — electrolit de β alumină; *5* — barieră de siguranță; *6* — tub metalic; *7* — împîslitură îmbibată cu sodiu; *8* — folie grafitată.

De aceea s-a recurs la o variantă: anozi și catozi solizi (LiAl și FeS_2) cu electrolit lichid (săruri de LiCl și KCl în proporție de eutectic, cu punct de topire 352°C).

Temperatura de lucru fiind de peste 375°C este puțin probabil ca o astfel de baterie să poată depăși barierele aplicațiilor speciale, cu toate că siguranța funcțională este mai ridicată. Problemele tehnico-economice legate de asimilarea unor separatori ieftini și eficienți (în condițiile de temperatură impuse de funcționalitate, care să limiteze autodescărcarea la valori acceptabile) nu și-au găsit încă o rezolvare satisfăcătoare.

Surse neconvenționale cu polimeri conductivi

Pentru realizarea unor acumulatoare cu energii specifice ridicate, litiul a fost metalul anodic folosit de cercetători în multiple variante. Dificultăți de ordin tehnologic și energiile specifice de volum relativ reduse, ca și rezerva insuficientă pentru o fabricație de serie mare, au limitat realizările practice la micro și mini elemente. Pentru electromobil se impun surse ușor de exploatat, cu securitate deplină în condițiile traficului urban și interurban și frecvența accidentelor rezultată din statisticile ultimelor decenii.

Trei cercetători de la Universitatea din Pensilvania (Dr. Alan G. Mac Diarmit, Dr. Alan J. Heeger și Paul J. Nigrey) au brevetat acumulatoarele cu electrozi din polimeri. La început electrodul folosit avea la bază poliacetilena. Ulterior, alți cercetători au utilizat polifenilena și polipropilena (polimer conductiv brevetat încă din 1979).

Polipropilena, folosită ca electrod, conduce la elemente cu tensiuni mai înalte și electrozii nu se degradează în prezența aerului. Electrozii de poliacetilenă trebuiesc feriți de contactul cu aerul atmosferic, în schimb pot fi realizați sub formă de folii subțiri ce permit modelarea lor în elemente cu totul diferite, geometric, de cele convenționale: format plic, format panou, format tijă ș.a. Pentru electromobilul viitorului, astfel de elemente tip panou ar putea placa lateral (într-o anvelopă de material plastic imitînd pielea) interiorul mașinii, realizîndu-se, prin înseriere, tensiunea necesară. Sub o greutate redusă se obține o economie maximă de spațiu.

Trecerea din stadiul de experimentare la aplicații practice ar constitui, în materie de acumulatoare, o realizare revoluționară atît pentru electromobil cît și pentru celelalte domenii de utilizare (microelemente pentru produsele electronice sau baterii de mare capacitate pentru stocaj).

Parametrii probabili ai acestui nou acumulator ar fi:

— tensiunea: 4 V/element;
— energia specifică: (150—200) Wh/kg;
— puterea specifică: (900—1 100) W/kg;
— autonomie funcțională: (300—350) km;
— durata funcțională, peste 2 000 cicluri;
— durata de încărcare: (1—3) h.

Avînd o putere specifică atît de mare, electromobilul poate atinge accelerări și viteze de parcurs similare automobilului clasic.

În principiu, un element cu electrozi de polimeri este deosebit de simplu: două folii identice de polimer conductiv, plasate într-un electrolit adecvat, cum ar fi percloratul de litiu dizolvat într-un solvent organic (v. fig. 7.9).

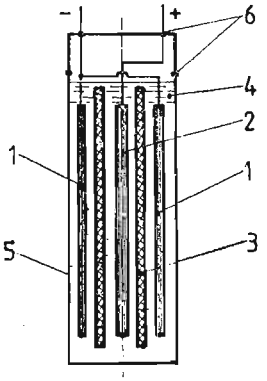


Fig. 7.9. Schema unui element cu polimeri:
1 — anod; *2* — catod; *3* — membrană de separare; *4* — electrolit cu solvent organic; *5* — vas din material plastic; *6* — zone termoetanşate.

Electrodul de polimer este şi material activ electrochimic şi colector de curent. Prin încărcare, electrozii fiind iniţial nediferenţiaţi, se dopează diferit, devenind unul pozitiv şi celălalt negativ.

La descărcare, electrozii din polimer îşi pierd sarcinile şi îşi recapătă starea neutră (nedopată). Încărcarea şi descărcarea făcîndu-se fără să provoace modificări chimice permanente în polimer, electrozii îşi pot menţine integritatea funcţională pentru un număr foarte mare de cicluri.

În practică, electrozii din polifenilenă, nediferenţiaţi structural în anozi şi catozi, au o autodescărcare mare din cauza electrolitului, a membranei separatoare necorespunzătoare şi a unei diferenţe de potenţial de 4 V între polarităţile opuse.

De aceea s-au încercat variante de electrozi diferenţiaţi. S-a folosit pentru anozi litiul metalic sau o combinaţie de litiu-aluminu, iar ca electrolit o soluţie de $LiAsF_6$ sau $LiPF_6$ în carbonat de propilenă. Electrozii avînd o suprafaţă specifică mare (circa 50 m^2/g) sau o microporozitate accentuată, au o rezistenţă electrică redusă. Aşa se explică puterea specifică superioară tuturor acumulatoarelor convenţionale.

Nici în această variantă stabilitatea capacitivă nu-i satisfăcătoare şi cercetările sînt deschise pentru un electrolit şi separator îmbunătăţit, chiar dacă aceasta ar însemna să se reducă tensiunea pe element de la 4 V la 3 V, în măsura în care separatorul ar constitui o barieră cu rezistenţa chimică mai ridicată.

În „Advanced Battery Tehnology" (nr. 11 din 1984) se prevede în S.U.A. o creştere a materialelor plastice conductive de zece ori în perioada 1983—1988 (de la 4 660 t la 45 600 t). Un important consumator potenţial al acestor materiale plastice conductive este acumulatorul electric. Prin rezolvarea problemelor tehnice legate de stabilitatea capacitivă se prevede invadarea pieţii cu noul tip de acumulator ieftin şi fiabil care va face din electromobil un produs de larg consum.

7.2. NIVELAREA VÎRFURILOR DE SARCINĂ LA CENTRALELE ELECTRICE PRIN SURSE DE STOCARE A ENERGIEI ELECTRICE

7.2.1. JUSTIFICAREA SURSELOR DE STOCARE

Consumul de energie electrică prezintă vîrfuri de dimineață, respectiv vîrfuri de seară, care nu pot fi acoperite de unitățile de bază din centralele electrice. Aceste vîrfuri de sarcină necesită grupuri electrogene (cu motoare termice sau turbine de gaz) de puteri corespunzătoare, care lucrează în paralel cu unitățile de bază pe toată perioada respectivă. În schimb (v. fig. 7.10) unitățile de bază sînt solicitate sub puterea lor nominală și funcționează neeconomic, în perioadele de consum redus (peste noapte sau la mijlocu zilei). Stocarea surplusului de energie, din perioadele de consum minim, în niște acumulatoare de mare capacitate, și utilizarea acestui surplus pentru compensarea vîrfurilor de sarcină, cu randament ridicat, ar duce la nivelarea acestor vîrfuri și deci la eliminarea unităților electrogene suplimentare. Utilizarea bateriilor de acumulatoare pentru nivelarea sarcinilor de vîrf prezintă un mare interes în toate țările cu tehnică avansată pentru că în acest fel crește eficiența unităților electrice de bază, se reduce costul energiei electrice și se realizează importante economii de combustibili lichizi sau gazoși.

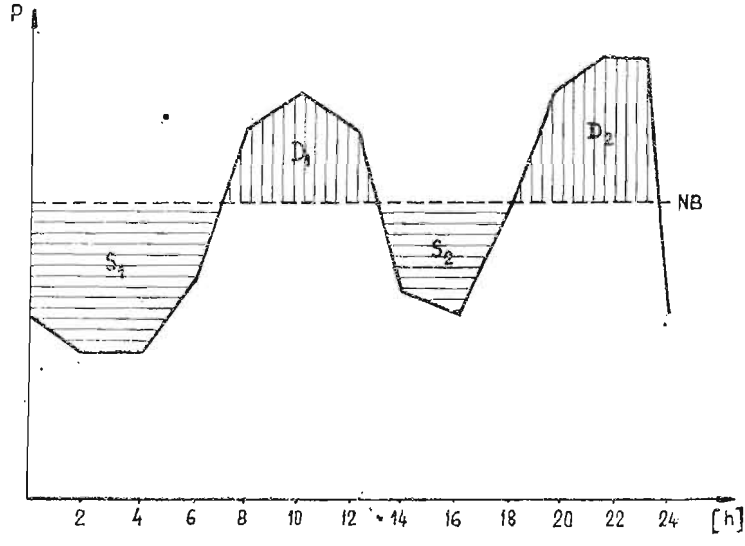


Fig. 7.10. Digaramă ilustrativă pentru o centrală electrică cu baterie de stocaj:
NB — nivelul de bază al centralei; S_1, S_2 — perioade de stocaj a surplusului de energie; D_1, D_2 — perioade de acoperire a vîrfurilor de consum din energia stocată.

Utilizarea bateriilor de acumulatoare mărește flexibilitatea și fiabilitatea sistemului de control și comandă a conectării sau deconectării unităților suplimentare, reducînd în același timp inerția intervenților. Folosirea microprocesoarelor poate realiza o repartiție a puterii instalate (în care se includ și bateriile de stocaj) în funcție de necesități și importanța consumatorilor.

Principiul de funcționare

În perioadele de consum redus, prin intermediul unui redresor, bateria de acumulatoare consumă surplusul de energie și se încarcă. Cînd consumul depășește capacitatea generatorului de bază se comandă intervenția bateriei, care, prin intermediul unui ondulor, furnizează, în rețeaua de consum, curent alternativ de aceiași parametrii.

Sistemul de control trebuie să intervină în următoarele situații limită:

— cînd bateria este complet încărcată, pentru deconectarea ei, ca să se evite supraîncărcarea;

— la sincronizarea funcționării în paralel a rețelei și a bateriei;

— la deconectarea bateriei cînd capacitatea disponibilă a fost epuizată.

7.2.2. TIPURI DE ACUMULATOARE PENTRU NIVELAREA VÎRFURILOR DE SARCINĂ

Acumulatoare acide cu electrozi de plumb

În producția de acumulatoare, tipul dominant continuă să fie atît din punct de vedere al capacității cît și al economicității, acumulatorul acid cu electrozi de plumb.

În S.U.A. s-a folosit experimental o baterie de acumulatoare cu plumb de circa 1,1 MWh formată din 350 de elemente de 2 000 Ah, dispusă pe două nivele, la subsol, pe o suprafață de 150 m^2. Capacitatea bateriei se determină în funcție de solicitările la suprasarcină (porțiunea hașurată din figura 7.10).

Această baterie s-a proiectat pentru o durată funcțională de circa 10 ani și se estimează o amortizare a costurilor de investiție în maximum 3 ani (în funcție de economiile de energie electrică, de combustibili fosili și de valoarea totală a acestor investiții).

În ultimii ani, prin optimizarea electrozilor, a membranelor separatoare și a carcaselor din materiale plastice cu rezistență mecanică și chimică sporită, acumulatoarele acide cu plumb și-au îmbunătățit mult parametrii funcționali.

Elementele staționare cu capacități de (10 000—15 000) Ah și cu durată de viață de 25—30 ani pot constitui module pentru uriașe baterii de stocaj. Totuși, acumulatorul cu plumb nu reprezintă soluția tehnico-economică cea mai potrivită pentru stocajul de nivelare a vîrfurilor de sarcină. În cursul ciclurilor de încărcare-descărcare se desprinde progresiv o parte din masa activă și acest fenomen conduce la diminuarea capacității. Fenomenul nu este specific numai acumulatorului cu plumb, el apare, în proporții diferite, la toate acumulatoarele cu electrozi solizi.

Cel mai important element frînă îl constituie însă faptul că acest tip de acumulator blochează o cantitate mare de plumb, pentru mulți ani.

Acumulatorul Na-S

Elementul sodiu-sulf, pentru nivelarea vîrfurilor de sarcină, nu se deosebește esențial de cele ilustrate în cuprinsul § 7.1.3. Literatura de specialitate a prezentat acest cuplu ca fiind baza unei „super-baterii" a viitorului. Entuziasmul s-a atenuat progresiv și trecerea la producție industrială a întîmpinat multe obstacole de ordin tehnologic și funcțional.

Totuși faptul că acest acumulator are o energie specifică de patru ori mai mare decît a acumulatorului cu plumb cu parametri de vîrf, că materialele active sînt accesibile și cu rezerve suficiente, că numărul ciclurilor funcționale este mare și costurile de fabricație mai reduse decît ale acumulatoarelor acide, sînt elemente care au întreținut eforturile de cercetare în vederea realizării unei baterii de stocaj economice și cu fiabilitate ridicată.

Elementele Na-S, de formă cilindrică, spre deosebire de toate acumulatoarele convenționale, au electrozii lichizi și electrolitul solid. Poziția elementelor este, în general, verticală, cu anodul (Na) plasat în centru și cu catodul (S) periferic. În figura 7.9 poziția electrozilor este inversă, iar elementul este orientat cu axul orizontal.

General Electric Co. a realizat încă din 1966 o baterie de 10 kWh, compusă din patru module a 360 elemente fiecare, care a fost testată în vederea unei concepții definitive, comercializabile. Se preconizează baterii de capacități ridicate, pînă la 5 000 kWh, care (avînd în vedere energia specifică întrec în eficiență omoloagele lor cu electrozi de plumb. Elemente de (300—500) Wh [cu greutate de (1,8—3) kgf] pot fi grupate în module de cîte 40 elemente, legate în paralel [constituind unități de (12—20) kWh], iar modulele sînt înseriate pentru realizarea tensiunii necesare.

Avantajele unei asemenea baterii, destinată nivelării vîrfurilor de sarcină, sînt:

— etanșare deplină datorită închiderii ermetice;
— lipsă totală de întreținere;
— lipsa scăpărilor, respectiv fără pericol de explozie;
— nu-și modifică rezistența electrică (față de elementele vecine, respectiv față de suport și paviment) în timpul exploatării și nu se înregistrează curenți de conturnare (scăpări parazite). Temperatura de lucru ridicată este, în acest caz, un avantaj, menținînd tot timpul un nivel ridicat de rezistență electrică de conturnare, factor important în încărcarea bateriilor cu tensiune de sute de volți;
— electrozii lichizi fiind separați de membrane din beta-alumină, care nu se ionizează, autodescărcările sînt practic inexistente.

Din cauza sistemului auxiliar de încălzire (la 350°C) înainte de a fi pusă în funcțiune, bateria Na-S nu se recomandă pentru utilizări intermitente, cu frecvență ridicată de porniri-opriri. Practic, această baterie se recomandă pentru o funcționare continuă. La nivelarea vîrfurilor de sarcină ea lucrează ciclic: (5—6) h bateria debitează energie, pentru completarea deficitului iar în restul timpului se încarcă, în vederea unei noi solicitări.

Acumulatoare de tip „redox" cu electrozi lichizi

La bateriile cu electrozi solizi, sau în stare topită, descărcarea nu se face complet (bateria debitează doar 80% din capacitatea disponibilă) iar în timp electrozii „îmbătrînesc", respectiv se degradează prin pierderea de masă activă sau prin modificări ireversibile. La bateriile fluide, de tip „redox" (reducere-oxidare) acest fenomen nu are loc, electrozii fiind lichizi.

Există mai multe tipuri de asemenea baterii și în opțiunea pentru una din ele intervine accesibilitatea materialelor, problemele de securitate a muncii, fiabilitate, durată funcțională, nivelul investițiilor și costurile de întreținere.

• **Acumulator $CrCl_2$-$FeCl_3$.** A fost realizat în S.U.A. pentru N.A.S.A. Lichidele reactante sînt clorura de crom și clorura ferică. În principiu bateria are două rezervoare: unul cu lichid anodic ($CrCl_2$) și celălalt cu lichid catodic ($FeCl_3$). La descărcare, clorura de crom (Cr^{2+}) se oxidează în clorură trivalentă (Cr^{3+}) iar electronii liberi, traversînd membrana separatoare din împîslitură de carbon impregnată cu elementul de cataliză, reduc clorura ferică (Fe^{3+}) în clorură feroasă (Fe^{2+}). Membrana separatoare este permeabilă pentru ionii de clor, însă blochează trecerea ionilor de Cr și Fe.

Fiecare element al bateriei lucrează între tensiunea 1,2 V și 0,9 V, iar tensiunea bateriei compusă din n elemente va avea valoarile de prag de n ori mai mari. Randamentul energetic este de 75%.

La încărcare se inversează fluxul lichidelor, se aplică o tensiune de încărcare din exterior, iar reactivii inițiali se reconstituie și pot fi folosiți indefinit, într-un ciclu închis. Durata de viață a bateriei este limitată de mebrana separatoare (20—30) ani.

Volumul rezervoarelor, respectiv cantitatea de reactanți determină capacitatea energetică a sistemului (kWh), iar numărul de celule și debitul de transfer determină puterea bateriei (kW).

O baterie de puteri mici (1—10 kW) poate servi pentru stocajul energiei fotovoltaice sau eoliene. Pentru aplatizarea vîrfurilor de consum, din centralele electrice, se prevăd baterii mari de ordinul zecilor de MWh.

Figura 7.11 reprezintă schematic funcționarea sistemului, în care bateria este redusă simbolic la un element.

• **Acumulatorul Zn-Cl_2.** Este tot o sursă secundară cu electrozi lichizi,

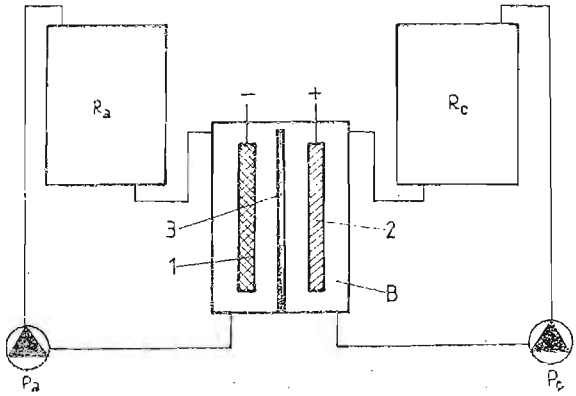


Fig. 7.11. Schema de principiu a unui acumulator $BrCl_2$—$FeCl_3$: B — baterie, având:
1 — anod inert; *2* — catod inert; *3* — membrană separatoare.
R_a, R_c — rezervoare pentru reactantul anodic și catodic; P_a, P_c — pompe pentru reactanți.

care poate fi folosită economic pentru acoperirea vîrfurilor de sarcină. Module de 100 MWh pot satisface optim solicitările care depășesc capacitatea sistemului de bază. Schematic, (la alte dimensiuni capacitive) bateria pentru aplatizarea vîrfurilor de sarcină funcționează la fel cu bateria Zn-Cl_2 pentru tracțiunea electrică (fig. 7.6).

În S.U.A., Energy Developement Associates (EDA) a elaborat mai multe proiecte de baterie de 100 MWh, în acest sistem electrochimic. Reținem ultimul proiect „Mark 4" care reprezintă o îmbunătățire a celor anterioare și îl vom analiza sumar pentru ilustrarea complexității unei baterii de asemenea anvergură.

Bateria are o construcție modulară, de dimensiuni reduse (în raport cu cele anterioare) care cuprinde într-un tot, în afară de acumulatorul propriuzis și rezervorul pentru păstrarea clorhidratului, schimbătoarele de căldură, pompele și echipamentul pentru formarea clorhidratului. Întregul ansamblu constituie o adevărată centrală electrică, compusă din 40 de blocuri cu capacitatea de 2,5 MWh, iar fiecare bloc se compune din 44 module de cîte 58 kWh.

Blocurile sînt așezate în zece rînduri, cîte patru pe fiecare rînd, iar echipamentul de răcire și convertorul de energie electrică sînt plasate, în partea exterioară a bateriei, pe lungimea fiecărui rînd. Pentru simplificarea sistemului electric de distribuție cîte două blocuri se cuplează la aceleași două circuite electrice. În total bateria are 40 circuite de curent care pot debita, separat, cîte 2,5 MWh. În acest fel, în funcție de solicitări pot participa la vîrful de sarcină atîtea blocuri cîte sînt necesare.

Bateria ocupă o suprafață pătrată cu latura de aproximativ 35 m, înălțimea blocului este de 3,51 m, dar îngrădirea de protecție a aparaturii de comutare se află la o înălțime de 5,34 m. Lățimea de trecere între rîndurile de blocuri este de 1,22 m, asigurînd posibilitățile de înlocuire ale unui modul defect.

Capacitatea specifică a bateriei, raportată la unitatea de suprafață, este de 86 kWh/m^2.

La această variantă de baterie (Mark 4) modulul are o construcție specifică: corpul modulului este format din două părți etajate, despărțite printr-un separator. În partea superioară a modulului este amplasat acumulatorul, compus din 6 submodule conectate în paralel, fiecare submodul fiind compus din cîte 10 elemente. În partea inferioară a corpului modulului este amplasat decantorul de electrolit, cu schimbător de căldură, rezervorul pentru păstrarea clorhidratului, cu sistemul de răcire, pompa de electrolit pentru asigurarea circulației în circuit închis și pompa de gaze, pentru formarea clorhidratului, în timpul încărcării, și menținerea unei presiuni subatmosferice în submodule.

Tensiunea medie, la încărcare, este de 2,18 V/element, respectiv 21,8 V/modul, iar la descărcare este de 1,96 V/element și 19,6 V/modul. Blocul va avea o tensiune medie:

— la încărcare $21{,}8 \cdot 44 = 959{,}2$ V;

— la descărcare $19{,}6 \cdot 44 = 862{,}4$ V.

Durata de încărcare completă este de 7 h, iar de descărcare de 5 h. La un raport al tensiunilor (descărcare/încărcare) de 0,9, randamentul energetic este 76,7%. Dacă se iau în calcul și pierderile auxiliare (pompe, răcitor, sursă

de lumină ultravioletă pentru recombinarea hidrogenului cu clorul) randamentul global este de 67%, randament mult superior oricărui grup electrogen necesar acoperirii vîrfurilor de sarcină.

Față de celelalte proiecte, bateria „Mark 4" are următoarele avantaje:

— se compune din module mici de 58 kWh, fiecare, cu rezervoare propriu de clorhidrat, de capacitate redusă, care nu conduce la concentrații de clor periculoase în caz de avarii;

— numărul mare de pompe de electrolit (cîte două de fiecare modul, respectiv 2 · 1 760 = 3 520) mărește fiabilitatea de ansamblu. La ieșirea din funcțiune a unei pompe din modul, chiar dacă trebuie deconectat tot blocul de 2,5 MWh, aceasta reprezintă o reducere a capacității funcționale numai cu 2,5%. Înlocuirea modulului defect se poate face în acest fel cu ușurință și într-un timp scurt;

— pompele de electrolit sînt cu cuplaj magnetic, fără etanșări cu consum și întreținere redusă, respectiv mai fiabile și mai economice, avînd în vedere că sînt produse de serie;

— satisface normele de securitate și puritate ecologică, legate de scăpări și împrăștieri accidentale de clor, Cantitatea totală de clor ce se poate împrăștia în caz de accidente (spargerea conductei sau a rezervorului de clorhidrat) este de numai 0,05 t (față de 75 t la „Mark 2" sau 25 t la „Mark 3"). La temperatura de descompunere a clorhidratului, de peste 9,6°C, se pot lua măsuri de înlăturarea urmelor și restrîngerea focarului. În caz de spargere a rezervorului, clorhidratul, sub formă de pastă, la temperatura de 9°C, se scurge pe paviment. Dacă mediul ambiant are o temperatură de 38°C și viteza vîntului ar fi de 2 m/s, în afara perimetrului bateriei nu se ating concentrații de clor periculoase (mai mari de 0,005%). Rezultă că bateria Zn-Cl_2 de o asemenea concepție poate fi amplasată și într-un cartier locuit sau la periferia acestuia.

• **Acumulatorul Zn-Br_2** a fost elaborat de Laboratoarele Gould (S.U.A.) în colaborare cu departamentul de energie (DOE) și reprezintă una din variantele de acumulare a energiei electrice pentru nivelarea vîrfurilor de sarcină.

Acest sistem electrochimic, pentru simplitatea lui și reversibilitatea ridicată a reacțiilor de electrod, a ispitit pe cercetători încă de mai bine de 100 de ani. Tehnica vremii nu a fost însă în stare să depășească unele neajunsuri esențiale:

— autodescărcarea foarte ridicată, în sistem static din cauza interacțiunii zincului cu bromul din electrolit;

— la încărcare, zincul depus neuniform, sub formă de dendrite provoacă scurtcircuite și reducerea duratei funcționale.

Reactualizarea acestui sistem, în condiții noi, cu electrozi stabili și electrolit circulant, a reușit să-l promoveze în rîndul acumulatoarelor-candidat pentru aplatizarea vîrfurilor de sarcină și pentru stocarea energiei fotovoltaice și eoliene.

În principiu, elementul Zn-Br_2 se compune din doi electrozi verticali din titan, cu un separator interpus.

Electrodul negativ are un suport de titan neporos corodat în prealabil într-o soluție de acid hidrocloric de 50%, timp de 15 minute la temperatura de 60°C, pe care se depune aderent și uniform stratul de zinc.

Electrodul pozitiv este tot un suport de titan, însă poros, prin care circulă electrolitul.

Separatorul, o membrană de tip DARAMIC, microporoasă, limitează trecerea prin difuzie a bromului de la electrodul pozitiv la cel negativ, reducînd în acest fel autodescărcarea elementului. Materialul de bază al separatorului este liantul polietilenic cu masă moleculară mare în care se încorporează silice. Porozitatea lui este în jur de 50% și grosimea de (2—4) mm.

Electrolitul este o soluție apoasă de bromură de zinc în concentrație optimă de 47%. Și în acest caz rezistivitatea electrolitului este destul de mare (8,3 Ω · cm, la 25°C) iar căderea de tensiune pronunțată (0,2—0,3) V/element. Pentru micșorarea rezistenței electrolitului s-au folosit diverși aditivi: cloruri și bromuri de sodiu sau de potasiu și bromură de magneziu. Clorura de potasiu este cea mai indicată atît funcțional cît și din punct de vedere economic.

Prezența ionilor de plumb în electrolit împiedică formarea dendritelor de zinc la încărcare, iar valoarea indicată a concentrației de plumb este de (3—5)%.

Impuritățile organice influențează negativ, ele reducînd umectabilitatea electrozilor.

Circulația electrolitului este asigurată de două pompe, care pot fi de tip peristaltic, întrucît s-a dovedit că viteza de circulație a electrolitului are o influență nesemnificativă asupra caracteristicilor electrice. Una din pompe face legătura între rezervorul de electrolit și compartimentul electrodului negativ din element, iar cealaltă cu rezervorul de amestec al electrolitului cu bromul rezultat la electrodul pozitiv.

Conductele de legătură, rezistente la acțiunea corozivă a electrolitului, sînt de polietilenă sau din polipropilenă.

La o încărcare, în regim de 7 h, cu o densitate de curent de (300—500) A/m^2 zincul se depune pe fața frontală a electrodului de titan, în prealabil corodat pentru o bună aderență. Cantitatea și calitatea depunerii depinde de:

— valoarea pH-ului electrolitului, care trebuie să se situeze între 1,2 și 3,4 (la valori mai mici se degajă intens hidrogenul, iar la valori mai mari depunerea este poroasă și cu tendință de arborescență);

— existența ionilor de plumb în electrolit la concentrația optimă, ca depunerea să fie densă, uniformă și fără dendrite;

— lipsa impurităților organice.

La electrodul pozitiv, în timpul încărcării, bromura de zinc se oxidează punînd în libertate bromul care-i antrenat de fluxul de electrolit spre rezervorul de acumulare unde este stocat sub formă complexă de polibromuri.

Descărcarea întregii capacități (în același regim) se poate face în 5h. Zincul se consumă complet sub acțiunea bromului provenit din rezervorul de polibromură.

Bateria de elemente Zn-Br_2 are o construcție modulară.

În varianta Mod 0, modulul de 400 kWh are o tensiune de 16 V și este format din 10 elemente conectate în serie. Fiecare element are 63 electrozi pozitivi și 64 electrozi negativi, conectați în paralel. Aria electrodului este de 0,929 m^2.

Varianta Mod 1, are modulul format din 10 blocuri a 8 V, conectate în serie, cu o tensiune de 80 V/modul. Blocul de 8 V se compune din 5 elemente, cu 13 electrozi pozitivi și 14 electrozi negativi, conectați în paralel. Și în acest caz modulul are o capacitate de 400 kWh.

Bateria se compune tot din 250 module, grupate în 25 circuite paralele cu cîte 10 module pe circuit. Se estimează că pentru această variantă valoarea investițiilor este mai redusă cu (40—50)%.

La un randament energetic de 75%, un randament global de (65—67)%. și durata funcțională de (2 000—2 500) cicluri, acumulatorul Zn-Br_2 reprezintă o soluție economică pentru aplatizarea vîrfurilor de sarcină, iar materialele (cu excepția titanului) accesibile și în cantități suficiente.

Cercetătorii au încercat înlocuirea suportului de electrod cu tantal, carbon fibros sau grafit. Tantalul a fost exclus din competiție datorită costului ridicat și rezervei reduse; carbonul și grafitul, datorită interacțiunii cu bromul, se stratifică, porozitatea se reduce, reducîndu-se în aceeași măsură și capacitatea funcțională și nu pot constitui o înlocuire eficientă pentru titan și aliajele lui.

7.3. ACUMULATOARE PENTRU STOCAJUL ENERGIEI FOTOVOLTAICE ȘI EOLIENE

În balanța energetică, energia fotovoltaică și eoliană reprezintă o sursă inepuizabilă, fără probleme de transport și depozitare, dispersată pe toată aria geografică a țării. Din păcate această energie este disponibilă cu intermitențe mai mult sau mai puțin ciclice. În perioadele de soare sau de vînt disponibilul depășește necesarul, necesar care are valori maxime tocmai în perioadele în care energia fotovoltaică (sau eoliană) lipsește cu desăvîrșire (noaptea). Problema se pune într-un fel asemănător cu cel de la nivelarea vîrfurilor de sarcină: folosirea din plin a energiei (eoliene sau fotovoltaice), parte în acționări directe, iar surplusul în stocajul ei sub formă de energie electrică în acumulatoare, dacă investițiile legate de captarea energiei fotovoltaice (sau eoliene) și de stocarea acesteia în acumulatoare sînt rentabile.

Captatorii solari și turbinele eoliene, pe măsură ce producția lor se intensifică și tehnologiile se modernizează și crește productivitatea, vor avea costuri de fabricație tot mai reduse și mai accesibile. Se impune însă ca această energie, disponibilă periodic, să fie stocată în cantitate suficientă ca să se acopere toată perioada de lipsă. Pentru aceasta, în funcție de necesități, trebuie ales și generatorul fotovoltaic (sau eolian) și capacitatea acumulatorului. În afară de capacitate corespunzătoare, tipul de acumulator ales trebuie să aibă o autodescărcare cît mai redusă, altfel o parte importantă din energia depozitată se irosește fără folos.

Stocajul energiei fotovoltaice, respectiv eoliene, vizează trei domenii de aplicații:

a) consumatori izolați (locuințe particulare situate la distanță, cabane, stații meteorologice sau hidrologice ș.a.)

b) instituții (centre comerciale, școli, utilități industriale, agricole sau aplicații militare).

c) centrale electrice, cuplate în sistem.

a) Pentru primul domeniu generatoarele au puteri reduse (0,5—3 kW) iar bateriile de stocaj, de tip convențional, au capacitate de 2—10 kWh. Tensiunea bateriilor este de 6, 12, 24, 48 sau 72V în raport de cea a panourilor

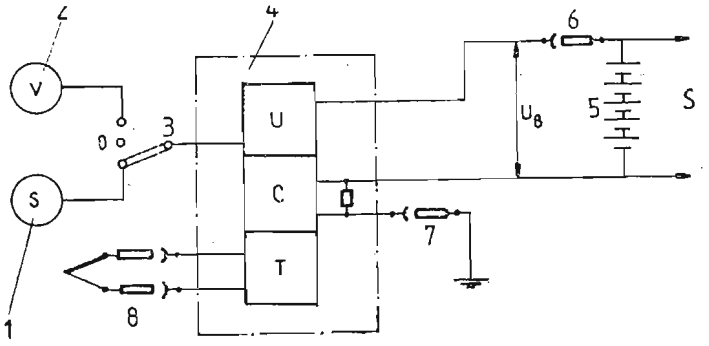


Fig. 7.12. Schema de principiu a unei instalații solare și eoliene cu stocare în acumulatoare electrice:
1—panou solar; *2*—turbină eoliană; *3*—comutator cu poziție de repaus; *4* — bloc regulator: de tensiune (*U*), de curent (*C*), și termic (*T*); *5* — acumulator de stocaj, cu debitare pe sarcină (*S*); *6*, *7* și *8* — senzori de tensiune, curent și temperatură.

solare și unitățile modul de 6 sau 12 V pot fi legate în serie sau paralel pentru a mări capacitatea de stocare, dacă generatorul fotovoltaic o impune.

b) Pentru al doilea domeniu generatoarele au puteri medii (5—50) kW, iar bateriile de stocaj sînt în general de tip neconvențional, de capacitate corespunzătoare.

c) Pentru al treilea domeniu, puterea însumată a generatoarelor este de ordinul (0,5—10) MW și bateriile de stocaj sînt de mari capacități, compuse din module înseriate sau legate în paralel, de tipul celor prezentate la subcap. 7.2.

Adeseori se realizează instalații mixte, în care se poate comuta încărcarea bateriilor pe generatoarele fotovoltaice, în timpul zilei, iar în timpul nopții pe cele eoliene, dacă viteza vîntului este suficient de mare (v. fig. 7.12).

Comutatorul *3* poate trece sistemul de încărcare pe panourile solare, pe generatorul eolian de curent continuu sau pe poziția de repaus. Blocul regulator *4* adaptează tensiunea panourilor solare la valori corespunzătoare bateriei de acumulatoare (*u*), limitează supraîncărcarea sau valorile exagerate de curent (*c*), reglează parametrii funcționali la temperatura ambiantă (—30° C ... + 50° C, dacă este cazul).

7.3.1. ACUMULATOARE DE CAPACITATE REDUSĂ

Acumulatoare acide cu electrozi de plumb

Este acumulatorul cel mai accesibil și mai economic. Pentru stocarea eficientă a energiei electrice, tipul „fără întreținere" este cel mai indicat pentru o funcționare corectă și de lungă durată, iar pierderile zilnice, prin autodescărcare, nesemnificative. Capacitatea disponibilă este afectată însă de temperatură mai ales în regimurile rapide (v. tabelul 7.5).

Tabelul 7.5

Autodescărcarea, capacitatea disponibilă și tensiunea de încărcare la diferite valori termice (acumulatoare acide cu plumb)

Parametrul	Temperatura [°C]								
	−30	−20	−10	0	10	20	30	40	50
Valoarea medie lunară a autodescărcării [%]	0,10	0,20	0,50	1,00	1,75	3,00	5,00	9,00	15,00
Capacitate disponibilă [%]									
— regim de 10 h	52	66	77	87	94	98	102	104	103
— regim de 5 h	40	60	73	83	90	95	96	97	95
— regim de 1 h	25	40	52	63	67	70	72	73	72
— regim de 30 min	15	25	35	42	47	50	53	53	52
Tensiunea de încărcare, în V/element tampon	2,50	2,44	2,36	2,32	2,27	2,23	2,18	2,16	2,15
Tensiunea maximă pentru încărcare completă sub curent constant	2,65	2,57	2,48	2,42	2,36	2,30	2,25	2,23	2,20

În funcție de necesități se alege tipul de modul solar, iar gruparea acestora serie-paralel asigură tensiunea și curentul necesar pentru încărcarea completă a bateriilor de acumulatoare într-o zi lumină, considerată în medie de 10 h.

În tabelul 7.6 s-au trecut cîteva din modulele uzuale fabricate de SOLAREX — Austria, indicate pentru convertirea energiei fotovoltaice și stocarea ei în acumulatoare.

Tabelul 7.6

Caracteristicile unor module SOLAREX, indicate pentru stocajul energiei în acumulatoare

Caracteristici tehnice	Tipul modulului (simbol)				
	S × 10	S × 16	S × 20	S × 38	S × 42
Energia furnizată zilnic [Wh]	100	160	200	380	420
Tensiunea nominală (de sistem) [V]	6	2	6	6	6
Puterea de vîrf [W]	10	16	20	38	42
Tensiunea de vîrf [V]	9	3,4	9	8,1	8,3
Curentul de vîrf [A]	1,22	5	2,32	5,20	5,20
Curentul de scurt-circuit [A]	1,40	5,80	2,80	5,60	5,80
Dimensiuni					
lungime [mm]	445	459	559	972	972
lățime [mm]	305	445	445	445	445
grosime [mm	54	54	54	54	54

Panourile sînt rezistente la ploaie, la vînturi de viteză pînă la 250 km/h și pot lucra într-o plajă de temperaturi cuprinse între — 40° C și + 100° C.

Un cuplu, panou solar-acumulator acid cu plumb (și mai ales acumulator Ni-Cd), poate soluționa luminatul exterior (de pază, de orientare turistică, de avertizare) în orice anotimp și în zonele cele mai izolate. Pentru aceasta tensiunea optimă de încărcare trebuie adaptată temperaturii mediului ambiant (v. tabelul 7.5), iar pragul limită de descărcare (în raport de pericolul de îngheț) să nu coboare sub valorile înscrise în figura 7.13.

La acumulatorul cu electrozi de plumb, rezistența internă crește pe măsură ce temperatura scade. Dacă se consideră 100%, valoarea rezistenței interne la 20° C, pentru temperaturi mai reduse valorile sînt cele de mai jos.

Temperatura (° C):	20	10	0	—10	—20	—30
Rezistența internă (%):	100	120	140	175	230	360

În asemenea condiții, pentru stocajul energiei în vederea asigurării unei puteri limită, se impun ori acumulatoare de capacitate ridicată (care implică panouri corespunzătoare) ori acumulatoare cu parametri superiori. În Japonia s-au realizat (Shin-Kobe Electric Machinery Co) acumulatoare de putere și energie aproape de două ori mai mare decît a celor standard (51,5 Wh/kg). Placa pozitivă are o construcție specială: un miez de plumb cu ondulații verticale, împerecheat cu cîte o grilă din polietilenă (pe ambele părți), grilă acoperită cu masa activă în contact intim cu miezul de plumb.

Durata de viață acoperă 700 cicluri funcționale, încărcare — descărcare completă. La temperaturi negative, datorită rezistenței interne reduse, puterea instantanee poate face față solicitărilor.

Acest tip de acumulator folosit pentru tracțiunea electrică poate asigura o autonomie funcțională de 205 km, la o viteză medie de 40 km/h.

În condițiile unei tehnologii de început, costurile de fabricație sînt însă de circa trei ori mai mari decît cele ale acumulatoarelor de serie mare. În optimizările tehnologice de perspectivă se prevăd costuri competitive cu cele ale acumulatoarelor acide de tracțiune din fabricația curentă.

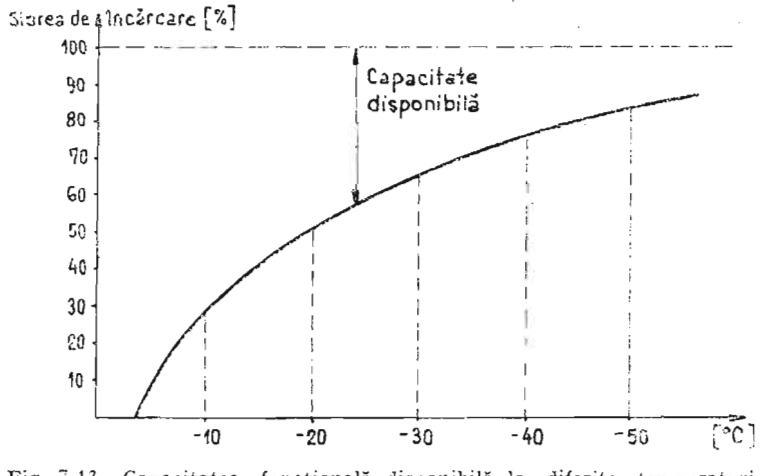


Fig. 7.13. Capacitatea funcțională disponibilă la diferite temperaturi, pentru evitarea pericolului de îngheț.

Dintre acestea se elimină cuplul Ni-Fe, dacă stocarea se face la temperaturi negative, și cuplul Ag-Zn și Ag-Cd ca fiind prea scumpe și nu constituie soluții superioare acumulatorului Ni-Cd sau Ni-Zn.

Acumulatorul Ni-Zn este mai ieftin, însă durata lui funcțională fiind mai redusă, face ca acumulatorul Ni-Cd să fie mai eficient, raportîndu-se costurile la numărul de cicluri funcționale.

Din tabelul 7.7 reiese buna conservabilitate a energiei stocate în acumulatoare Ni-Cd și capacitatea disponibilă a acestora chiar și la temperaturi negative.

Tabelul 7.7

Autodescărcarea și capacitatea disponibilă la acumulatoarele Ni-Cd cu plăci sinterizate, (pentru regimuri rapide) prevăzute cu ventil

Parametrul	Temperatura [°C]								
	−30	−20	−10	0	10	20	30	40	50
Autodescărcarea (media lunară) [%]	0,4	0,7	1,5	2,5	4	6	9	15	30
Capacitate disponibilă [%] în regim de:									
10 h	78	87	94	99	105	108	107	105	100
5 h	72	78	87	94	97	100	103	101	96
1 h	63	74	80	86	91	94	96	93	90
30 min	52	65	75	83	87	90	91	90	87
Tensiunea de fine de încărcare sub c.c. ($I = 0{,}12\ C$) [V]	1,6	1,55	1,52	1,48	1,45	1,42	1,40	1,36	1,32

Nu se recomandă, pentru funcționarea în paralel, sursă fotovoltaică-baterie Ni-Cd etanșă, încărcarea la tensiune constantă, din cauza creșterii curentului la sfîrșitul încărcării, implicînd riscul unei supraîncărcări care poate provoca degradarea bateriei. Bateriile cu ventil se pot încărca în paralel, cu limitarea curentului dar și în acest caz se constată o reducere progresivă a capacității. Pentru corectarea acestei stări sînt necesare periodic încărcări de egalizare sub curent constant.

Acumulatoarele Ni-Cd cu plăci sinterizate, prevăzute cu ventil, au capacități disponibile mai ridicate, în special la temperaturi negative, însă autodescărcarea este mai pronunțată decît la acumulatoarele acide, fără întreținere, de tipul Pb-Ca. La acumulatoarele etanșe, capacitățile disponibile sînt de același nivel, dar pierderile prin autodescărcare sînt cu atît mai mari cu cît temperatura este mai ridicată (v. tabelul 7.8).

În locuri izolate, mai greu accesibile, acumulatoarele Ni-Cd sînt mai indicate pentru stocajul energiei electrice, nu atît pentru faptul că au capacități disponibile mai ridicate la temperaturi negative, ci din următoarele considerente:

a) În caz de avarie, dacă acumulatorul rămîne complet descărcat, în varianta acidă, cu electrozi de plumb, el se sulfatează și necesită un tratament de refacere a capacității, dificil și incert; în varianta Ni-Cd nu apar efecte negative.

Tabelul 7.8

Autodescărcarea și capacitatea disponibilă pentru acumulatoarele Ni-Cd, etanșe, cu plăci sinterizate

Parametrul	Temperatura [°C]								
	−30	−20	−10	0	10	20	30	40	50
Autodescărcare (media lunară) [%]	0,5	1,2	3	7	16	28	40	54	70
Capacitate disponibilă [%] în regim de:									
10 h	80	87	95	103	105	107	105	102	95
5 h	70	80	88	96	100	102	100	97	90
1 h	50	65	75	85	90	92	90	87	83
30 min	40	55	68	80	86	88	87	84	80
Tensiunea finală la încărcare cu curent constant ($I = 0,12\ C$) [V]	1,60	1,55	1,52	1,48	1,45	1,42	1,40	1,36	1,32

b) În procesul de încărcare-descărcare densitatea electrolitului variază mult la acumulatorul cu electrolit acid. O descărcare sub limita admisă (v. fig. 7.3) coboară densitatea în zona de îngheț a electrolitului și întreaga baterie se degradează. La acumulatorul Ni-Cd densitatea și respectiv temperatura de îngheț nu depind de starea de încărcare.

• **Acumulatorul Ni-Zn**, prin îmbunătățirile aduse electrozilor și separatorului poate intra în competiție cu acumulatoarele Ni-Cd, dacă i se mărește durata funcțională. În S.U.A. (Power Sources Division, US Army) s-a realizat un asemenea acumulator cu durata de viață mărită, în care:

— separatorul este format dintr-un strat fin de celuloză prins între două straturi protectoare de propilenă microporoasă de 0,03 mm;

— anodul are masa activă compusă din 95% ZnO, 2% CdO, 1% PbO și 2% teflon;

— electrolitul gelifiat are 34% KOH și 1% LiOH;

— catodul este un electrod de nichel sinterizat.

Încărcarea se face la o tensiune constantă de 1,89 V/element, cu declanșare la o suprapresiune reglată în raport de rezistența materialului carcasei (mai mică decît presiunea de acționare a ventilului de siguranță).

Alte tipuri de acumulatoare

Dintre cuplurile de perspectivă, pentru stocarea unei cantități reduse de energie fotovoltaică sau eoliană, cele care lucrează la temperaturi ridicate (Na-S sau LiAl-FeS_2) se exclud ca fiind neeconomice și mai dificile în exploatare.

Cuplul Li-TiS_2 (v. tabelul 7.3 și 7.4) are parametri funcționali superiori acumulatoarelor de tradiție, lucrează la temperatura mediului ambiant și are o bună conservabilitate a energiei electrice.

Cercetători australieni (Universitatea New South Wales) au realizat o variantă adaptată conservării energiei fotovoltaice. Modelul experimental constă din:

— anod de litiu,
— catodul de iodură de plumb,
— electrolitul din oxid de aluminiu și litiu.

Acest tip de acumulator nu necesită întreținere, iar durata de viață este mult mai mare decît cea a sistemelor convenționale.

O îmbunătățire a acestui acumulator, în care catodul este din bisulfură de titan, poate constitui o soluție ideală pentru stocarea energiei solare, prin faptul că îi asigură o capacitate cu un ordin de mărime mai mare decît cea a acumulatoarelor clasice.

Un acumulator de acest gen, de mărimea unui frigider electric, poate stoca energie suficientă pentru nevoile complexe ale unei gospodării izolate.

Acumulatorul cu polimeri conductivi (v. § 7.1.3) poate satisface optim stocajul energiei electrice provenite din surse eoliene sau fotovoltaice, dacă se rezolvă problema separatorului și se reduce, în limite admise, autodescărcarea

7.3.2. ACUMULATOARE DE CAPACITATE MEDIE

Capacitățile lor constituie un depozit pentru energia provenită de la surse de putere medie, cuprinsă între 5 și 50 kW și se realizează prin înscrierea (respectiv legarea în paralel) a mai multor module unitate.

Astfel de baterii pot fi formate, în primă etapă, din acumulatoare convenționale îmbunătățite și, apoi, pe măsură ce se asimilează în fabricații de serie, din module de acumulatoare neconvenționale.

Acumulatorul acid cu electrozi de plumb

Acumulatoarele fără întreținere sau cu întreținere redusă, în unități modul (format bloc) de 6 (respectiv 4 V, pentru capacități superioare) pot constitui componentele unor baterii pentru depozitarea energiei solare și utilizarea ei la nevoie. Construcția acestor module în vase transparente din material plastic, cu rezistență mecanică și chimică superioară (polipropilena, policarbonații, polisulfonele sau stiren-acrilor-nitrilul) ușurează transportul, punerea în funcțiune și exploatarea.

O unitate modul din două elemente, care are o capacitate nominală de 250 Ah și o masă (incluzînd și electrolitul) de aproximativ 46 kg, are tensiunea de 4 V și energia (pentru regimul de 10 h) de 1 kWh.

Bateria formată din șase module înseriate, cu tensiunea de 24 V, realizează o unitate de 6 kWh, iar patru astfel de baterii, legate în paralel, constituie o baterie de 24 kWh. Pentru un necesar de 48 kWh, la o tensiune de 24 V se pot lega în paralel două astfel de baterii, iar pentru 48 V se înseriază.

Acumulatorul acid, de tipul Pb-Ca, cu întreținere redusă sau fără întreținere, constituie în prezent soluția cea mai economică pentru capacitățile medii de stocaj.

Acumulatorul Ni-Cd

Pentru capacități medii de stocaj, reprezintă o soluție comodă, mai ales în varianta etanșă, fără probleme de întreținere, fără pericol de îngheț sau degradări la conservarea prelungită în stare descărcată.

Capacitățile relativ mari (150—250) Ah implică cantități importante de materiale dirijate și costurile sînt adeseori prohibitive.

Unitățile militare, stațiile de supraveghere și control, modulele spațiale, unde fiabilitatea devine criteriu major, solicită acumulatoare Ni-Cd îmbunătățite, în special pentru parametrii: energie specifică, durată funcționaiă, fiabilitate.

Firma Yardney Electric Co (S.U.A.) a realizat un element cu o masă mai redusă (în contul electrozilor și a carcasei) cu circa 25%. Electrozii, anod/catod, au un raport capacitiv de 15/10, pentru utilizările spațiale și 12,5/10 pentru utilizări terestre. Carcasa, de greutate redusă cu (25—30)% poate suporta presiuni interne de peste 20 at. Energia specifică are valori cuprinse între 45 și 55 Wh/kg.

Modulele solare determină capacitatea activă a bateriilor, iar încărcarea acestora se recomandă a fi în curent constant cu limitarea factorului de încărcare la 1,05—1,15.

Acumulatoare cu polisulfuri

Acumulatorul cu anod de litiu și catod de iodură de plumb sau bisulfură de titan (v. § 7.3.1.3) realizat în module de bază, prin înserieri mixte, poate constitui o baterie de putere medie (5—50) kW cu o bună conservabilitate pentru o plajă largă de solicitări.

• **Acumulatorul Na-S cu electrolit solid din fibre de sticlă** se compune dintr-un număr mare de fibre cave, care au în interior sodiu topit, avînd în exterior materialul catodic: sulf, polisulfură de sodiu. Sticla este permeabilă pentru ionul de sodiu și stabilă în mediul de sodiu-polisulfură de sodiu la temperatura de lucru de 300 °C.

Datorită numărului mare de fibre capilare, suprafața de transfer este și ea superioară celorlalte variante de elemente Na-S, iar rezistența interioară mult mai mică.

Pentru utilizarea unei asemenea baterii cuplată cu convertoare fotovoltaice s-au construit unități de 10 kWh, în construcție modulară.

Elementul are un diametru de 50 mm și înălțimea de 200 mm.

Cîte patru elemente, conectate în paralel, formează un submodul. Bateria are două etaje, în fiecare etaj fiind plasate cîte 16 submodule înseriate, care se înseriază la rîndul lor cu submodulele celuilalt etaj. Cele 32 de submodule asigură o tensiune de 66,5V, în stare încărcată și 60,8 V în stare descărcată.

Bateria are următorii parametri specifici:

— tensiunea nominală: 64 V;
— curentul nominal, în regim de 5 h: 32 A;
— masa totală a bateriei: 117 kg.

Datorită efectului Joule, la încărcare și descărcare, bateria se supraîncălzește și partea de exces termic trebuie evacuată. Pentru menținerea unei temperaturi constante se impune eliminarea a 56 kcal/h. În repaus, se

preîntîmpină scăderea rapidă a temperaturii de lucru printr-o izolație termică adecvată. În aceste condiții, răcirea în repaus se limitează la aproximativ 2° C/h.

Funcționarea acumulatorului se realizează pe baza modificării polisulfurilor de sodiu în limitele:

$Na_2S_{3,5}$ cu o forță electromotoare de 1,886 V/element;

Na_2S_5, cînd forța electromotoare crescînd linear atinge valoarea de 2,078 V/element.

Forța electromotoare rămîne apoi constantă în limitele $Na_2S_5 \ldots Na_2S_{20}$. Peste această limită excesul de sulf lichid mărește rezistența interioară a acumulatorului și degajările de căldură ating valori periculoase.

• **Acumulatorul Na-S cu electrolit de beta-alumină.**

Este asemănător celui prezentat la § 7.2.2.2, pentru nivelarea sarcinilor de vîrf, tot în construcție modulară, avînd în ansamblu o capacitate mai redusă, corespunzătoare modulelor solare, respectiv energiei fotovoltaice disponibile. Capacitatea de stocaj fiind mult mai mare decît cea a acumulatoarelor convenționale (cu 23 g sodiu se poate vehicula o energie de $2 \cdot 26,8 = 53,6$ Wh), acest tip de acumulator reprezintă o soluție de perspectivă, tehnologic mai ușor de realizat decît varianta cu electrolitul din fibre de sticlă.

Bariera semipermeabilă de beta-alumină joacă rolul de electrolit și de separator adecvat pentru exploatarea în condițiile termice funcționale (330°C).

Cu sodiul în interiorul tubului (v. fig. 7.7) constituind anodul elementului, și sulful în exterior, impregnat într-o pastă conductoare din fibre de carbon (drept catod), transferul de ioni se face de la anod la catod producînd polisulfuri de sodiu. Un element cu masa de 1,8 kg poate stoca o energie de 300 Wh (de patru ori mai mare decît a unui acumulator cu electrozi de plumb avînd o energie specifică de 40 Wh/kg).

O baterie din 12 submodule (formate din patru elemente legate în paralel) asigură 24 V și o capacitate energetică de 28,8 kWh.

Acumulatoare cu electrozi lichizi

Detalii funcționale și constructive au fost trecute la § 7.2.2.

Pentru stocarea energiei fotovoltaice și eoliene în S.U.A. s-au prevăzut baterii de ordinul a (10—15) kWh de tipul „redox", cu reactanți lichizi de $CrCl_2$ — $FeCl_3$, avînd costuri de 1,5—2 ori mai reduse decît bateriilor de aceeași capacitate, cu electrozi de plumb.

Bateriile $Zn\text{-}Cl_2$ și $Zn\text{-}Br_2$, cu capacități de (15—50) kWh, au costuri ceva mai ridicate, dar utilizează materiale ieftine și ușor accesibile.

7.3.3. ACUMULATOARE DE CAPACITĂȚI MARI (CENTRALE ELECTRICE)

În zonele cu energii fotovoltaice sau eoliene de valori ridicate se pot realiza baterii din module solare, respectiv din turbine eoliene, de puteri ridicate, care necesită, pentru stocaj, un echivalent în baterii de acumulatoare. Se realizează în acest fel unități mari, de genul celor analizate pentru

nivelarea vîrfurilor de sarcină, a căror energie, în general, nu se consumă local, ci se distribuie, prin onduloare corespunzătoare și transformatoare ridicătoare de tensiune, în sistemul energetic național.

Aceste centrale fotovoltaice sau eoliene sînt eficiente, respectiv justificate, numai dacă, pe ansamblul duratei de viață, energia furnizată are costuri egale sau mai reduse decît cele ale energiei furnizate de centralele termice.

Acumulatoare acide cu electrozi de plumb

Acumulatoarele electrice cu electrozi de plumb, avînd o tehnologie bine pusă la punct și capacități electrice convenționale, au fost cele dintîi solicitate pentru stocajul unor energii ridicate. S-au realizat elemente cu capacități de 15 000 Ah și cu durată funcțională de (20—25) ani. O baterie de 120 asemenea elemente, la o tensiune de 240 V, asigură o capacitate de stocaj de 3,6 MWh.

Consumul de plumb este însă foarte mare (110 t) și el se imobilizează pentru o perioadă de circa 25 ani. Acest plumb, utilizat în acumulatoare cu durata de viață de 3 ani, recuperat cu un randament de 60%, ar fi acoperit o fabricație de 270 t, respectiv un număr de 15 000 acumulatoare de 12 V și 88 Ah.

Din această cauză bateriile uriașe, destinate stocajului energiei electrice, sînt nerentabile și s-au căutat alte soluții.

Acumulatoare alcaline

Oricare din variantele abordabile (Ni-Cd; Ni-Fe sau Ni-Zn) necesită cantități mari de nichel, metal deficitar și mult solicitat în domeniile de avangardă ale tehnicii.

Cea mai economică soluție și cu durată funcțională cea mai ridicată (2 000—5 000 cicluri) o oferă cuplul Ni-Fe. O centrală de stocaj, cu baterie din module Ni-Fe, are însă o eficiență redusă la temperaturi joase și este practic neutilizabilă în domeniul de temperaturi negative.

Acumulatoare neconvenționale

Pentru stocajul unor cantități mari de energie [centrale de (1—500) MWh] se pot folosi acumulatoarele în construcție modulară, de tipul sodiu-sulf, CrC_2—$FeCl_3$, Zn-Cl_2 sau Br-Cl_2.

Construcția elementelor, gruparea acestora în submodule, respectiv în module, este descrisă la §§ 7.2.2.2 și 7.2.2.3. În tabelul 7.9 s-au înscris alături de parametri tehnico-funcționali și costurile specifice aproximative, la nivelul anului 1981.

Costurile relative, înscrise în tabel, au fost raportate la cele ale acumulatorului acid cu electrozi de plumb, luat ca etalon, și exprimate în procente,

Tabelul 7.9

Baterii de stocaj, parametri și costuri specifice

Parametrul	Acumulatoare acide cu plumb	Acumulatoare alcaline Ni—Fe	$CaCl_2-FeCl_3$	$Zn-Cl_2$	$Br-Cl_2$
Temperatura de lucru [°C]	30	30	50	50	30
Tensiune nominală [V]	2	1,4	1,2	2,1	1,3
Randamentul energetic [%]	75	60	75	75	72
Timpul încărcare/ /descărcare [h]	7/5	7/5	7/10	7/5	7/5
Durata funcțională minimă [cicluri]	2000	4000	2000	1500	2000
Costuri totale [%]	100	260	70	75	85
Costuri/ciclu	100	130	70	100	85

iar costurile pe ciclu funcțional s-au raportat la numărul minim de cicluri funcționale înscrise în tabel.

Bateriile de stocaj de mare capacitate pot interveni ca surse de acoperire a vîrfurilor de consum. Conversia unei energii, practic inepuizabile, în energie electrică implică importante economii de combustibili fosili, cu rezerve limitate și epuizabile, combustibili folosiți mult mai eficient în alte domenii ale economiei naționale.

Pentru stocajul energiei fotovoltaice și eoliene în baterii de mare capacitate se impune abordarea unor acumulatoare neconvenționale cu mari rezerve de materiale active.

Atît plumbul cît și nichelul sînt materiale indispensabile pentru industria electrotehnică și în balanța producție-consum se impun măsuri de austeritate pentru echilibrări. Rezervele cunoscute de plumb au fost estimate la 91 milioane tone (Battery Council International — London 1974) și în raport de creșterea anuală a consumului s-a apreciat că ajung pentru aproximativ 21 ani, de aceea se impune o politică economică cît mai rațională, în care plumbul secundar, recuperat cu un randament cît mai ridicat, să aibă o pondere importantă. Înlocuirea bateriilor de mare capacitate cu electrozi de plumb sau de nichel, baterii care sînt consumatoare de metal, se impune în primă urgență.

Bateriile cu sodiu-sulf sau cele cu reactanți lichizi la temperatura ambiantă, reprezintă soluții economice pentru utilizările staționare în general și pentru stocaj în special.

8.
ACUMULATORUL ELECTRIC ŞI PROTECŢIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

8.1. POLUĂRI SPECIFICE ACUMULATORULUI ELECTRIC

Acumulatorul electric este un produs de interferenţă al industriei chimice, industriei metalurgice şi industriei electrotehnice. S-a afirmat adeseori şi cu competenţă, că acumulatorul prin natura materialelor de bază şi proceselor electrochimice care angajează ciclic fenomenele reversibile de conversie, aparţine mai mult industriei chimice.

Dar secretul longevităţii, în special la acumulatorul acid cu electrozi de plumb, trebuie căutat adeseori în aliajele complexe, în care aditivii (cantitativ nesemnificativi) asigură calităţi mecanice şi chimice de excepţie, revendicate de metalurgi.

Totuşi, acumulatorul electric, produs de sinteză, îmbunătăţit progresiv, pînă la tipurile complet etanşe, în care nu mai apar emanaţii în mediul înconjurător, este un produs electrotehnic, nepoluant, care, prin electromobil, va contribui salutar la purificarea aerului mai ales în aşezările aglomerate. Centralele de acumulatoare pentru nivelarea vîrfurilor de sarcină şi mai ales centralele de stocaj vor economisi milioane de tone de combustibil şi vor priva mediul de produşi toxici de ardere (oxizii de carbon, de sulf, de azot, cianide ş.a.). De aceea, în perspectivă, acumulatorul electric va contribui mai mult la reducerea noxelor din mediul înconjurător.

Nu înseamnă însă că nu trebuie să se instituie un control cantitativ şi calitativ asupra noxelor specifice şi să se caute limitarea lor la un nivel nepericulos pentru mediu, în general, şi pentru om în mod special. Fiecare din cuplurile de acumulatoare foloseşte materiale energointensive, pentru producerea cărora se consumă combustibil fosil, poluant şi rezultă ape industriale cu compuşi nocivi. Amplasarea întreprinderilor producătoare de materiale active (folosite parţial de acumulatoarele electrice) în zone izolate şi măsurile de protecţie (filtre şi decantoare) localizează efectele şi le reduc sub limita admisibilă.

Poluările specifice fabricaţiei de acumulatoare se localizează la perimetrele întreprinderilor şi zonele adiacente acestora.

În fabricația de acumulatoare acide principalul poluant este plumbul și compușii acestuia. Prezența lui în aer, sub formă de pulberi fine sau gaze emanate în procesele de topire pentru aliere sau turnare, în ape sub formă de suspensii sau diluții, pe sol, de unde este asimilat de vegetale, trebuie limitată sub un nivel considerat nociv pentru sănătatea omului.

— În fabricația acumulatoarelor alcaline există, de asemenea, compuși toxici (nichelul carbonil, din care rezultă pulberea cea mai fină pentru masa activă, pulberile fine de zinc și oxizii acestuia; amalgamarea pulberilor de zinc sau folosirea oxizilor de mercur ș.a.), față de care se adoptă măsuri speciale de protecție.

— În fabricația acumulatoarelor de perspectivă, bioxidul de sulf, emanațiile de clor, de brom sau compușii acestora, sînt noxe ce impun măsuri de protecție speciale și de localizarea efectelor în cazuri de accidente.

În țară se fabrică, la un nivel industrial, numai acumulatoare acide cu electrozi de plumb. De aceea vom analiza natura noxelor, nivelul admis și consecințele acestora asupra muncitorilor și populației din zonele învecinate cu întreprinderile respective.

8.2. PROVENIENȚA NOXELOR

Tehnologia de fabricație a acumulatoarelor acide cu plumb este poluantă: instalațiile de produs oxizii de plumb, deși prevăzute cu filtre, au scăpări cu atît mai nocive cu cît finețea pulberilor este mai avansată; instalațiile care utilizează pulberile, prevăzute uneori cu filtre de apă, au totuși pierderi sistematice sau aleatorii, care se răspîndesc în perimetrul halei respective, de unde sînt antrenate de apele de spălare spre decantoare și bazinele de neutralizare; cazanele de aliere și de topit plumbul evacuează gazele în atmosferă în funcție de tirajul exhaustoarelor respective, în halele de formare, electrolitul se folosește ciclic și suspensiile de plumb se acumulează în decantoare de unde se recuperează, iar împrăștierile se spală la canal pentru decantare și neutralizare; manevrarea plăcilor electrod, în procesul de asamblare ocazionează pierderi de masă activă, mai mult sau mai puțin pulverulentă, care se aspiră și se depune în cicloane, însă o parte se împrăștie pe îmbrăcăminte, pe utilaje și pe paviment de unde se spală și se recuperează în bazine.

Important este ca toate aceste pierderi, pe fluxul tehnologic, să fie cît mai reduse și expunerea muncitorului de așa natură încît pătrunderea în organism să fie cît mai limitată.

Măsurile care se impun vizează pe de o parte utilajul și în raport de locul de muncă, pe operator. Cuantumul de plumb împrăștiat în atmosfera de lucru trebuie să fie cît mai redus, iar acolo unde, tehnologic, el nu poate fi limitat, echipamentul de protecție trebuie să împiedice pătrunderea lui în organism. Instrucțiunile specifice locului de muncă și cele de higienă trebuiesc respectate cu strictețe. Cazurile de îmbolnăvire se datorează, aproape în totalitate, nerespectării acestor instrucțiuni. Muncitorii tineri bravează, considerîndu-se imuni, iar cei cu vechime le calcă din obișnuința cu mediul

de lucru. De altfel în aceleași condiții de muncă viteza de asimilare a plumbului diferă, în limite largi, de la organism la organism, de echilibrul de viață, de oboseală, de alcoolism, și de orice excese care șubrezesc sănătatea.

8.3. LIMITE DE NOCIVITATE ÎN PERIMETRUL ÎNTREPRINDERILOR

În țările puternic industrializate, mai ales în orașele cu aglomerări industriale, există un nivel mediu de poluare foarte avansat. Dacă intervin, cumulativ, și noxele specifice fabricației de acumulatoare, rezistența organismului cedează mai ușor, fără ca plumbul sau alte noxe specifice să fie determinante. Avîntul pe care îl ia fabricația de acumulatoare după 1924 face ca și cazurile de intoxicație cu plumb să se înmulțească, autoritățile medicale s-au alertat și în 1925 apar în Marea Britanie primele reglementări. Controalele medicale de rutină urmăresc nivelul hemoglobinei, iar după 1960 cantitatea de plumb din sînge și din urină. Se constată că la întreprinderile mici procentul de îmbolnăviri este mai mare decît la cele mari și explicația constă în faptul că la acestea din urmă măsurile preventive sînt mai viguroase. Cantitatea de plumb în aer admisă a fost la început de 200 $\mu g/m^3$, iar mai tîrziu, în special în întreprinderile mari, s-a redus la 150 $\mu g/m^3$. Cu toate acestea se semnalează îmbolnăviri și aceasta se explică prin faptul că la același nivel de expunere asimilarea plumbului în organism este diferită de la individ la individ și depinde în mare măsură de imprudențele amintite: expunerea fără mască de protecție, în medii cu pulberi în exces, cu fum și vapori toxici.

Pentru că nivelul redus de plumb în aer nu exclude îmbolnăvirea controlul cantității de plumb în sînge trebuie să se efectueze, în paralel, stabilindu-se valorile critice.

În Anglia, în prezent, se consideră nivelul limită de 80 μg Pb/100 ml, dar se opinează pentru reducerea lui la 70 μg. Se consideră chiar că pentru un nivel mai mare de 60 μh Pb/100 ml se impune un control al plumbului din urină, și dacă această valoare este mare se recomandă evitarea expunerii în continuare, respectiv schimbarea locului de muncă.

În S.U.A. se consideră, de asemenea, că un control care se mărginește numai la testarea și limitarea cantității de plumb în aer nu este suficient, el trebuie dublat de controlul absorbției de plumb în organism. Chiar dacă s-ar reduce nivelul de plumb de la 200 $\mu g/m^3$ la 150 sau 140 nu se vor exclude îmbolnăvirile pentru că și în acest caz expunerea și nerespectarea regulilor stricte de higiena muncii pot mări prin cumul cantitatea de plumb peste limitele admise. Controlul plumbului din aer, pe fluxul tehnologic, arată cît de poluante sînt anumite instalații și operații, dar nu reprezintă garanția, chiar dacă valorile se mențin în limitele prescrise, că problema poluării este rezolvată. Industrial Lead Zinc Research Organisation (ILZRO) a inițiat un program extensiv care urmărește delimitarea impactului cu plumbul în perimetrul întreprinderilor cît și în împrejurimi. Studiile efec-

tuate cu competență și strictă obiectivitate sînt de natură să prezinte adevărata nocivitate a plumbului și să înlăture panica pe care o alimentează exagerările legate de cazuri particulare atipice.

Din fișele a 24 494 de muncitori care au lucrat în întreprinderi cu noxe (turnătorii de plumb sau fabrici de acumulatoare) în perioada 1.01.1946 — — 31.12.1970, au fost excluse peste 16 000 de cazuri, cu activitate sub un an. Din cele 7 032 cazuri analizate sistematic s-au tras concluzii interesante. Decesele reprezintă 10%. În tabelul 8.1 s-a înscris cauza deceselor și media mortalității, pentru maladia respectivă, la nivelul anului 1959 în S.U.A.

Tabelul 8.1

Procentajul deceselor pe maladii

Cauza decesului	Media înregistrată la bărbați (1959) [%]	Muncitori în turnătorie de plumb [%]	Muncitori la acumulatoare [%]
Maladii cardiovasculare renale	53,9	45,7	57,3
Leziuni vasculare ale sistemului nervos central	9,7	7,4	7,1
Hipertensiune cardiacă	3,2	3,1	3,1
Alte maladii hipertensive	0,7	2,2	1,4
Nefrite cronice și nespecifice	0,7	2,2	1,5
Neoplasm malign	14,6	21,3	19,7
Neoplasm malign al aparatului respirator	3,4	6,8	6,5
Neoplasm malign al traiectului urinar	0,9	1,5	0,5
Ciroză hepatică	1,3	0,6	2,8
Sinucideri	1,5	4,0	1,7
Accidente de circulație	3,0	4,6	1,9
Alte cauze	25,7	23,8	16,6

Trebuie subliniat că media mortalității pentru întreaga populație include și persoane tinere (cu speranță de viață mult mai ridicată) și pe cei care activează în mediu rural, mai puțin poluat. Nici procentul global (de 19%) pe o perioadă de 24 ani, reprezentînd o medie anuală sub 1%, și nici procentul deceselor pe maladii nu se ridică, decît în unele cazuri, peste media generală și cuprinde o perioadă (1946—1961) în care controlul nivelului critic de nocivitate s-a efectuat mai puțin riguros. Acest fapt rezultă și din analiza urinei, respectiv a sîngelui, efectuată la muncitorii din mai multe întreprinderi din S.U.A. (ILZRO Health Study of Lead Workers — Battery Council International 1974) — v. tabelul 8.2.

Tabelul 8.2

Nivelul plumbului în urină

Perioada înregistrată	Profilul întreprinderilor	Numărul total de muncitori testați	Valoarea medie calculată	Numărul și proporția muncitorilor cu nivel de plumb egal sau mai mare de:			
				150 µg/l		200 µg/l	
				număr	[%]	număr	[%]
Înainte de 1961	Turnătorii de plumb	707	176	414	58,5	247	34,9
1961—1965		535	143	229	42,3	112	20,0
După 1965		584	134	211	36,1	96	16,4
Înainte de 1961	Fabrici de acumulatoare	613	105	90	14,6	26	4,2
1961—1965		814	117	165	20,2	45	5,5
După 1965		1195	139	169	30,9	150	12,6

Se constată că la turnătoriile de plumb din 1826 muncitori testați, 455, respectiv 24,9%, au nivelul plumbului în urină mai mare decît 200 µg/l, dar procentul lor este în scădere de la o perioadă la alta. Pentru muncitorii din întreprinderile de acumulatoare, din totalul de 2 622, un număr de 221, respectiv 8,4% depășesc această limită, dar proporția lor este în creștere de la perioadă la perioadă.

Aceeași concluzie se poate trage și din analiza sîngelui pentru stabilirea cantității de plumb (v. tabelul 8.3). Dintr-un total de 696 muncitor testați la turnătoriile de plumb, 172, adică 24,7% depășesc nivelul de 80 µg/100g, iar dintr-un total de 2141 muncitori acumulatoriști, 191, reprezentînd 8,9%, depășesc acest nivel.

Se remarcă valorile sensibil mai reduse la întreprinderile de acumutoare decît la turnătoriile de plumb. De aceea la secțiile cu turnătoriile de

Tabelul 8.3

Nivelul plumbului în sînge

Perioada investigată	Profilul întreprinderilor	Total muncitori testați	Valoarea medie calculată µg/100 g	Numărul și proporția muncitorilor cu nivel de plumb egal sau mai mare de:			
				40 µg/100 g		80 µg/100 g	
				număr	[%]	număr	[%]
Înainte de 1961	Turnătorii de plumb	47	189	45	95,7	37	78,7
1961—1965		160	90	151	94,4	69	43,1
După 1965		489	60	416	85,1	66	13,5
Înainte de 1961	Fabrici de acumulatoare	330	52	269	81,5	11	3,3
1961—1965		580	57	499	86,0	45	7,7
După 1965		1231	60	1090	88,5	135	10,9

plumb. din fabricile de acumulatoare, trebuie efectuat un control mai riguros.

Semnificativ este şi faptul că durata activităţii nu a fost limitată, că peste 30% din cele 7 032 cazuri studiate se referă la muncitori care au lucrat peste 20 de ani în medii cu plumb, din care jumătate au depăşit 30 ani de activitate neîntreruptă (v. tabelul 8.4).

Tabelul 8.4

Vechimea activităţii în mediu toxic

Ani de activitate	În turnătorii de plumb		În fabrici de acumulatoare	
	muncitori	[%]	muncitori	[%]
1— 5	1082	46	1411	30,1
6—10	338	14,4	793	61,1
11—15	187	7,9	560	11,9
16—20	182	7,7	276	5,9
21—25	204	8,7	275	5,9
26—30	139	5,9	474	10,1
31—35	88	3,7	430	9,2
36—40	63	2,7	248	5,3
41—45	34	1,4	104	2,2
46—50	7	0,3	22	0,5
Necunoscuţi	28	1,2	87	1,8
Total	2352	100	4680	100

Foarte elocvente sînt calculele privind speranţa de viaţă a muncitorilor în întreprinderi cu noxe de plumb, folosind calculele biometrice după metoda Chiang. Din tabelul 8.5 rezultă că valorile sînt aproximativ egale cu valoarea medie statistică înregistrată în S.U.A. în perioada respectivă şi cu cea calculată pentru muncitorii oţelari. Calculele s-au efectuat în ipoteza că muncitorii au atins vîrsta de 20 ani şi că procentul mortalităţii ar fi acelaşi cu cel rezultat din fişele studiate.

Tabelul 8.5

Speranţa de viaţă

Referinţe	Determinarea	Vîrsta
Muncitori în turnătorii de Pb	Calcule Biometrice Metoda Chiang	69,7
Muncitori la acumulatoare	Idem	71,5
Muncitori oţelari	Idem	72,6
Media S.U.A. (bărbaţi) 1949—1951	Statistic	68,9
Media S.U.A. (bărbaţi) 1959—1961	Idem	69,8
Idem, 1969, bărbaţi albi	Idem	70,1
Idem, 1969, bărbaţi de culoare	Idem	63,9

8.4. POLUAREA ZONELOR ADIACENTE

Controlul de rutină, în interiorul întreprinderilor poate impune cantitatea de plumb din aerul respirabil sub un anumit nivel, considerat critic, și poate depista concentrațiile de plumb în sînge sau urină, care impun spitalizare sau schimbări de loc de muncă. În afară, acest lucru este mult mai greu de realizat și mult mai puțin eficient. Vînturile dominante pot fi după o anumită direcție sau pot fi bi sau tridirecționale. Plumbul antrenat de curenții de aer este dus cu atît mai departe cu cît particulele sînt mai fine și se depune la reducerea vitezei, provocată, în general, de obstacole naturale. Cu cît este mai densă populația zonelor respective și cu cît nivelul local de poluare (provocat de alte surse) este mai ridicat, cu atît nocivitatea poate fi mai mare. Aceste zone trebuiesc depistate și efectuate controale medicale, mai ales în cazul unor simptomatologii de masă. În Marea Britanie s-au efectuat studii privind influența plumbului depus pe sol, asupra copiilor, care au cel mai intim contact cu el în jocurile pe care le desfășoară. S-a constatat că asimilările diferențiale nu sînt semnificative. Copiii care trăiesc în zone cu plumb cu depuneri pe sol de 10 000 ppm au un conținut de plumb în sînge cu aproximativ 4 μg mai mare decît acei care trăiesc în zone cu concentrația de plumb de 150 ppm, ori aceste diferențe sînt nesemnificative.

S-a crezut că, în zonele poluate, impactul cu plumbul ar fi mai puternic asupra animalelor și s-au pornit adevărate campanii antiplumb de către crescători. Dr. Klaus Schwarz, lucrînd sub patronajul ILZRO, a administrat în hrana animalelor cantități diferențiate de plumb. S-a constatat că animalele a căror hrană a fost tratată cu plumb cresc mai repede decît cele private de plumb și că există o relație progresivă între rata creșterii și conținutul de plumb din regimul alimentar. S-a ajuns la concluzia că plumbul, ca și zincul, ar fi elemente esențiale pentru o creștere optimă și panica ar fi nejustificată.

Probleme legate de adaptarea organismului și de pragul limită specific pentru copii, pentru femei, mai ales în cazurile de graviditate, pentru bărbați în funcție de vîrstă, trebuiesc rezolvate metodic pentru a se putea preciza un nivel limită de periclitate în cazul poluării aerului, solului și apei.

În zonele intens poluate, cum ar fi împrejurimile marilor turnătorii de plumb de la El Paso (Texas), nivelul de plumb, chiar și în sîngele copiilor este ridicat și teste complexe: medicale, neurologice și psihologice urmează să elucideze problema expunerii cumulative de lungă durată.

Ca principiu de bază se impune o cît mai redusă dispersie de plumb sub formă de pulberi, gaze sau compuși solubili în apă și o poluare pe cît posibil mai redusă a zonelor intens populate. De aceea, ca măsuri ecologice de perspectivă, se recomandă amplasarea întreprinderilor poluante (turnătorii, fabrici de acumulatoare) pe rîuri izolate, flancate de vegetație arborescentă. În acest fel depunerile în afara perimetrelor vor fi ciclic acoperite de frunze și fixate, de natură a nu mai fi răscolite permanent de vînturi și purtate la mari depărtări. Pentru nevoile energetice ale întreprinderilor se pot realiza baraje și microcentrale, iar apa trecută prin turbine se poate utiliza pentru nevoile tehnologice (apă de răcire, de filtre lichide, de antre-

nare a depunerilor spre bazinele de decantare și neutralizare). În acest fel controlul noxelor se limitează strict la aria întreprinderilor, poluările zonelor adiacente fiind localizate și fixate anual de desfrunziri.

8.5. RECUPERAREA ACUMULATOARELOR UZATE, SURSE DE POLUARE

Acumulatoarele uzate, depozitate neglijent sau aruncate la întîmplare, pe lîngă faptul că reprezintă o pierdere de plumb parțială sau totală, constituie zone de poluare mai ales pentru copii, care în joaca lor se ocupă de dezmembrarea acestora.

Măsura care impune, la procurarea unui acumulator nou, predarea celui vechi este judicioasă. Transportul lor de la centrele de colectare trebuie să se facă în containere închise. Dezmembrarea, sortarea reperelor, topirea și rafinarea plumbului impun utilaje cu operații mecanizate, la care intervenția omului să fie cît mai redusă, iar răspîndirea noxelor (acizi, pulberi, gaze) să fie împiedicată.

O instalație de acest gen, bine gîndită și de mare productivitate, a fost realizată de A. Tonolli, și CO Milan-Italia. Deservită de doi muncitori pe schimb, instalația poate dezmembra 20 t/h de acumulatoare fără electrolit. O singură instalație poate recupera plumbul din toate acumulatoarele uzate, la nivelul economiei naționale, lucrînd 300 zile pe an, într-un singur schimb, efectuînd următoarele operații:

— separă ebonita (sau masa plastică) și separatorii, respectiv partea sterilă a bateriilor;

— separă masa activă a electrozilor (oxizii de plumb și sulfații) în vederea recuperării diferențiate;

— separă plumbul metalic (grile și accesorii) pentru recuperarea acestuia ca plumb aliat.

În acest fel crește randamentul de recuperare cu circa 10%, ceea ce reprezintă la 20 000 t plumb o recuperare suplimentară de peste 2000 t, care contribue substanțial la amortizarea instalației.

Din considerații ecologice și de microclimat întreaga instalație este concepută ca să prevină poluarea atmosferică și a apei. Pulberile din concasor, ca și vaporii de apă încărcați cu particule fine de oxizi și sulfați de plumb, sînt dirijate continuu spre un filtru electrostatic unde sînt separate. Banda, care transportă pasta, este închisă și menținută, pe tot traseul, la o presiune joasă (subatmosferică), iar eventualele degajări de pulberi sînt absorbite spre filtrul electrostatic. Apa, care spală brizurile de ebonită (sau material plastic) ca și recuperările metalice, este condusă spre bazinele de decantare și apoi reutilizată ciclic pentru noi spălări recuperative, iar pasta depusă, după filtrare, este uscată și pregătită pentru recuperarea plumbului prin topire, reducere și rafinare. În toate aceste operații filtrele electrostatice reține particulele de plumb împiedicînd poluarea atmosferei.

Brizurile de ebonită, măcinate, se pot folosi economic pentru combustie, iar cele de material plastic după spălare, uscare și măcinare pot fi reutilizate în proporții bine stabilite pentru confecționarea de noi containere.

Întreaga instalație necesită 600 m^2, o putere instalată de 100 kW și un consum de gaze, în lunile de iarnă, de (40—60)m^3/h.

8.6. MĂSURI DE PROTECȚIE ÎN EXPLOATAREA ACUMULATOARELOR

Accidentele posibile, mai ales în exploatarea acumulatoarelor acide cu electrozi de plumb, se datorează în majoritatea cazurilor nerespectării instrucțiunilor de utilizare.

Arsurile provocate de stropii de acid, mai ales pe mîini și pe față, pot fi uneori foarte grave mai ales dacă nu se folosesc ochelarii de protecție. La prepararea electrolitului de diluția dorită, dacă se toarnă apă în acidul concentrat, are loc o reacție violentă și stropii proiectați pot provoca răni grave. De aceea este bine ca prepararea electrolitului să fie lăsată în seama profesioniștilor, iar dacă amatorii se hazardează să o facă, să se toarne încet, cu jet continuu acid în apă și niciodată apă în acid.

Exploziile sînt cu atît mai grave cu cît au loc în încăperi închise în care se exploatează baterii de mare capacitate. La încărcări rapide și în special la supraîncărcări, se degajă o parte de oxigen și două părți de hidrogen. Dacă, în cazul ventilației naturale, în lunile de iarnă se închid gurile de tiraj, hidrogenul se adună în partea superioară a încăperii și în amestec cu aerul, în proporție de 4%, este extrem de exploziv. Cea mai mică scînteie poate declanșa o explozie cu urmări foarte grave. De aceea verificarea ventilației este o obligație permanentă a personalului de exploatare.

Explozii, cu urmări mai restrînse, însă grave pentru utilizatori, au apărut și pot avea loc la exploatarea acumulatoarelor individuale. Fiecare celulă este prevăzută cu un bușon de evacuare a gazelor, pentru evitarea suprapresiunilor periculoase. Aceste bușoane pot avea, din construcție sau accidental, orificiul de aerisire obturat, iar dacă filetul este strîns bine și închiderea se face etanș, gazele nu mai pot scăpa și se ridică între electrolit și capac. La trepidații, plăcile, slab sudate de puntea grupului, au tendința să se desprindă și sub sarcină apare o scînteie. Dacă electrolitul acoperă puntea scînteia se stinge în lichid, dacă însă nivelul electrolitului este redus și scînteia are loc în aer, într-o celulă cu orificiu obturat, are loc o explozie puternică care deteriorează vehiculul și poate răni pe operator, dacă operația are loc în timpul unei verificări. Explozii de acest gen au fost semnalate și în R.F.G. în 1981, într-o întreprindere de prelucrat și transportat zgura, la o baterie de 12 V-135 Ah, provocînd răni la față și ochi unui muncitor. Între alte măsuri de întreținere și control se impune verificarea bușoanelor, degajarea orificiilor de aerisire, iar la încărcări rapide deșurubarea parțială a bușoanelor.

9.
ACUMULATORUL ELECTRIC ŞI CERCETAREA ŞTIINŢIFICĂ

Perfecţionarea acumulatorului electric şi noile tipuri care se profilează pentru domeniile de perspectivă au la bază cercetări fundamentale, cercetări de produs şi de tehnologie, laborioase şi susţinute.

9.1. CERCETAREA CONFRUNTATĂ CU ACUMULATOARELE CONVENŢIONALE

Acumulatoarele convenţionale, Ni-Cd şi în special cele cu electrozi de plumb, de-a lungul celor peste 100 ani de existenţă şi mai ales în ultimele trei decenii, au înregistrat numeroase îmbunătăţiri constructive şi tehnologice.

Acumulatoarele fără întreţinere şi acumulatoarele etanşe, de tip acid, cu carcase de material plastic, în diferite variante, au înregistrat consumuri specifice cu (25—30)% mai mici, la o durată de viaţă de 2—3 ori mai mare. Cercetarea ştiinţifică persevereză încă în a diversifica şi mai mult acest cuplu, cu adevărat eroic în istoria acumulatoarelor electrice, prevăzîndu-se o creştere a eficienţei în special la tipurile etanşe de capacitate mică şi mijlocie. În prezent, în special în fabricaţia europeană, acumulatorul auto cu întreţinere redusă avînd electrozii pe suport de Pb cu stibiu redus, are un volum de fabricaţie tot mai sporit. În Japonia şi în S.U.A., s-au impus tipurile „fără întreţinere" pe suport de Pn-Ca cu un consum sensibil mai mic de apă. Varianta hibridă „calciu plus" constituie o replică mai adecvată tehnologiilor existente, cu electrodul pozitiv Pb-Ca şi negativul cu Pb-Sb redus. În figura 9.1 se vede departajarea acestor variante, sub raportul pierderii de apă, şi se poate aprecia eficienţa cercetării ştiinţifice chiar şi în acest domeniu considerat a-şi fi atins limitele. În fig. 9.2 este ilustrată recombinarea $2H_2$, O_2 la nivel de buşon (dop) iar pierderile de apă devin minime.

Cercetarea urmăreşte cu multă tenacitate economicizarea acumulatoarelor alcaline. Cuplul Ag-Zn are energia specifică cea mai ridicată, însă creşterea

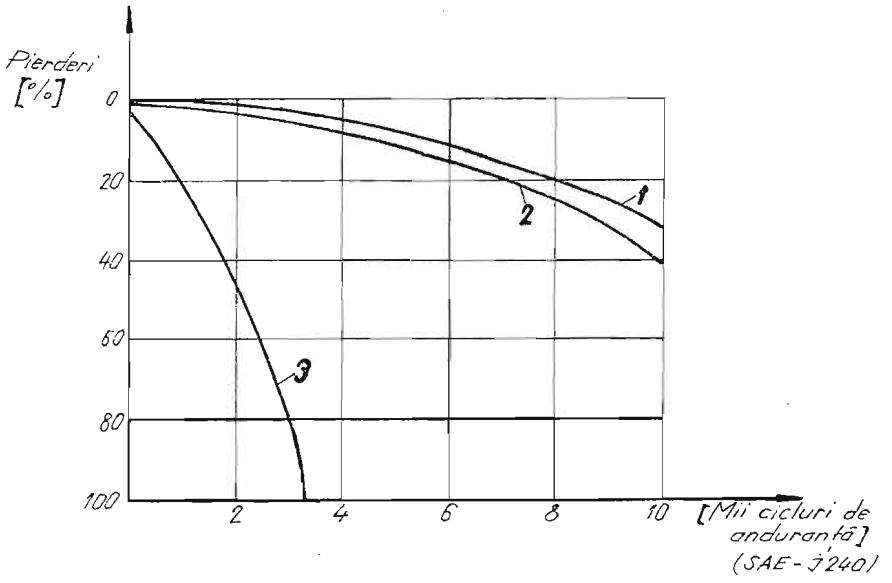


Fig. 9.1. Pierderea de apă în cicluri de descărcare superficială (anduranța SAE J 240): *1* — acumulatoare Pb—Ca; *2* — acumulatoare calciu plus; *3* — acumulator Pb—Sb.

rapidă a costurilor (datorită în special argintului) face din el un acumulator neeconomic chiar și pentru utilizările speciale. Cercetarea științifică, în căutare de înlocuitori, a abordat trei direcții:

a) Cuplul aluminiu-aer, cu anod de aluminiu și indiu (aditiv), are catod difuziv de cărbune activ, iar ca electrolit, o soluție apoasă de clorură de sodiu cu adaos de acid citric. Separatorul are și rolul de a împiedica blocarea porilor catodului. Energia specifică este foarte ridicată însă încărcarea nu-i satisfăcătoare, și cercetarea mai trebuie să persevereze pentru creșterea randamentului.

b) Cuplul nichel-zinc, cu catozi sinterizați în care s-a adăugat și o cantitate determinată de oxid de zinc, deși nu egalează energia specifică a cuplului cu argint, prezintă interes pentru alimentarea sateliților cu energie electrică și pentru electromobil.

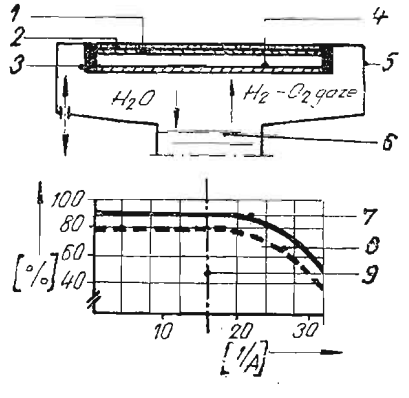


Fig. 9.2. Soluție pentru recombinarea gazelor ($2H_2$,O_2) la nivelul dopului (sistem VARTA—RFG): *1* — împîslitură de carbon; *2* — strat catalizator; *3* — margine de protecție; *4* — protecție la supraîncărcări; *5* — carcasă; *6* — șicană; *7* — proporția de recombinare a gazelor; *8* — apă retornată; *9* — curentul de regim (16 A).

c) Utilizarea catodului de nichel, avînd drept cuplu anodul de hidrogen, electrod care are, practic, același potențial cu cadmiul, însă o masă mult mai redusă. Din cauza costurilor ridicate, această variantă se folosește mai ales pentru sateliți, cu hidrogenul acumulat sub presiune înaltă (10 MPa) în tuburi speciale. Dacă cercetarea științifică rezolvă stocarea hidrogenului la presiune joasă (în hidruri sau $LaNi_5$) soluția devine mai practică, mai puțin costisitoare și poate fi accesibilă și altor domenii.

9.2. ACUMULATOARE PENTRU NOI DOMENII DE UTILIZARE

Pentru stocajul unor cantități mari de energie electrică în vederea aplatizării vîrfurilor de sarcină, respectiv pentru economisirea combustibililor fosili, cercetarea a fost solicitată intens în ultimele două decenii.

Acumulatoarele de mare capacitate, cu reactanți lichizi, de tipul „redox", pot constitui adevărate centrale electrice. Reactanții se reutilizează ciclic, în proces de încărcare-descărcare; membrana barieră-separatoare are un rol preponderent și rămîne o problemă de cercetare în vederea creșterii longevității și randamentului.

Acumulatoarele cu electrizi topiți și electrolit solid, de capacități medii, se profilează ca o soluție pentru electromobil, iar cele de capacități mari candidează la stocajul energiei electrice și la nivelarea vîrfurilor de sarcină. Bateria Na-S, inițiată de firma Ford (S.U.A.) a devenit obiect de cercetare pentru multe țări cu tehnică avansată (Japonia, Marea Britanie, R.F.G. ș.a.). Probleme legate de rezistența la coroziune a oțelului de carcasă (în condiții de temperatură ridicată), de creșterea conductivității catodului și de sporirea randamentului, solicită, în continuare, cercetarea.

Dintre electroliții solizi experimentați, pentru cuplul Na-S, beta-alumina s-a comportat cel mai bine. Au fost încercați și alți electroliți, dintre care LiI a rămas o soluție pentru microelementele folosite ca stimulatoare cardiace.

Alte acumulatoare cu electroliți topiți, de la stadiul de cercetare fundamentală, au devenit prezente în tehnica avansată. Cuplul Li-FeS_2, cu o temperatură de funcționare de peste 400° C, folosește drept electrolit sarea topită, și are o energie specifică de 4—7 ori mai ridicată decît a bateriilor cu plumb. Definitivarea și diversificarea acumulatoarelor de acest gen impune în continuare eforturi de cercetare, mai ales pentru îmbunătățirea catodului.

Variante cu anozi compuși (LiAI sau LiSi) și catozi din FeS, cu electroliți din halogenuri topite, constituie soluții de perspectivă perfectabile, care angajează cercetarea.

9.3. ACUMULATOARE CU POLIMERI CONDUCTIVI

Această soluție se profilează ca cea mai revoluționară invenție în materie de acumulatoare electrice, de la apariția acumulatorului cu plumb. De construcție etanșă, acumulatoarele pot îmbrăca cele mai surprinzătoare forme construc-

tive (plic, panou, modul cilindric, prismatic etc.) și pot acoperi plaje de capacitate de la microelemente la baterii de zeci de kWh, destinate electromobilului. Fiind ușoare, constituie sursa ideală pentru aparatura portabilă de orice gen și asigură energii și puteri specifice suficient de mari pentru a conferi electromobilului autonomia funcțională necesară competiției cu motarele cu combustie. Universitatea din Pennsilvania, în paralel cu Allied Corporation (S.U.A.) au brevetat polimeri conductivi pentru acumulatoarele electrice. Acumulatoatorul cu astfel de electrozi are un volum de trei ori mai mic decît cel convențional, cu electrozii de plumb, iar masa este de zece ori mai redusă. Poliacetilena, polifenilena și polipropilena sînt polimerii conductivi brevetați. Electrolitul lichid sau sub formă de folie solidă nu se consumă în procesul de încărcare-descărcare și permite realizarea de elemente etanșe modelate în orice formă, cu aplicații potențiale nelimitate.

Piatra unghiulară, de care s-a lovit cercetarea, este autodescărcarea. Diferența de potențial fiind mare (4V/element), după încărcare tendința de nivelare nu a putut fi blocată de un separator adecvat. Cercetarea trebuie să rezolve, pentru o lansare comercială competitivă: problema stabilității în raport de durata de stocare între două cicluri funcționale, problema capacității de electrod legată de valoarea microporozității; problema separatorului și electrolitului adecvat.

9.4. ALTE PROBLEME DE CERCETARE

Acumulatorul în sine, oricărui cuplu electrochimic ar aparține, presupune o bază de materiale, o tehnologie modernă de mare productivitate, nepoluantă, utilaje și aparatură de întreținere și control în exploatare.

Baza de materiale

Nici la acumulatoarele convenționale această problemă nu-i lipsită de interes pentru cercetare. Noi elemente de aliere, aditivi pentru masa activă, componente anticorozive sau formatoare de pori, pot modifica sensibil capacitatea specifică a electrozilor și durata de viață, influențînd direct și parametrii funcționali și consumurile specifice. Membranele separatoare reprezintă un domeniu în care cercetarea poate avea o contribuție esențială. Materialul, sau materialele de bază, în cazul unor membrane complexe, porozitatea efectivă, grosimea membranei, rezistența mecanică și chimică a acesteia, sînt elemente care pot contribui la salturi calitative și economicizarea acumulatoarelor de tradiție. Și electroliții pot influența funcționalitatea acumulatoarelor. Componente adiționale pot influența agresivitatea acestora, respectiv durata de viață pentru acumulatoare, conductivitatea funcțională și echilibrul în stare de repaus.

Pentru acumulatoarele de perspectivă, cercetarea legată de materialele active, de electroliți și membrane separatoare are un rol esențial. Noile domenii de utilizare impun cupluri electrochimice adecvate. În alegerea acestor cupluri un rol determinant îl au materialele: rezerva acestora în perspectiva creșterii volumului de fabricație, accesibilitatea, costurile și agresivitatea lor față de mediul înconjurător.

Acumulatoarele cu polimeri conductivi se înscriu cu o paletă foarte largă de capacități, de tipuri constructive și de utilizări. Aici cercetarea de materiale

are de rezolvat asimilarea polimerului, a electroliților și respectiv a membranelor separatoare care să asigure și rezistența electrică redusă și menținerea diferenței de potențial în conservare. Acumulatorul cu polimeri conductivi, anunțînd o adevărată revoluție în domeniul surselor electrochimice secundare, implică o cercetare fundamentală justificată științific și economic în același timp.

Tehnologia de fabricație

Pentru acumulatoarele convenționale cercetarea are sarcina înnoirii multor din tehnologiile de fabricație, în sensul:

— eliminării surselor de poluare;
— creșterii productivității;
— modernizării electrozilor.

Înlocuirea grătarelor turnate cu grătare realizate din tablă laminată prin procedeul de expandare sau gofrare, elimină o tehnologie puternic poluantă, mărește productivitatea, reduce rebuturile și mărește rezistența la coroziune a electrozilor. Modificarea procedeului de umplere cu pulberi, prin procedeul de umplere cu pastă, la realizarea plăcilor pozitive tubulare, elimină una din cele mai poluante tehnologii din fabricația acumulatoarelor acide cu plumb.

Asimilarea membranelor separatoare pe suport de celuloză protejată cu rășini polifenolice sau poliesterice, sau asimilarea separatorului din polietilenă microporoasă, realizat prin extrudere, în locul separatorului din PVC sinterizat, elimină o tehnologie foarte poluantă și contribuie la un salt calitativ important în evoluția acumulatoarelor acide.

Formarea acumulatoarelor prin procedee tehnologice clasice este o operație dificilă, poluantă și agresivă pentru utilaje, pentru clădiri și în special pentru operatori. În plus, durata relativ mare (18—48) h și consumul ridicat de energie electrică, măresc sensibil costurile de fabricație. Se impune asimilarea unui procedeu, mai economic, care elimină pierderile electrice datorate rezistenței de polarizare și reduce durata de formare (respectiv de încărcare), diminuînd în aceeași măsură și scăpările de gaze provocate de supraîncărcări. Încărcarea cu impulsuri de curent sau prin curenți de înaltă frecvență reduce substanțial timpul de formare (0,5—4) h, consumul de energie electrică și implicit poluarea.

Pentru acumulatoarele de perspectivă, cercetarea este confruntată cu un domeniu de pionerat. Tehnologiile și utilajele concepute în faza de model experimental trebuiesc verificate în stații pilot pentru seriile mici de fabricație, înainte de a fi definitivate pentru seriile de fabricație industrială. În acest caz lanțul de cercetare fundamentală, cercetări experimentale și cercetări aplicative se întrepătrunde în vederea unei finalizări dinamice. Aparatura auxiliară specifică (pompe de electrolit, sisteme de răcire, schimbătoare de căldură, filtre, rezervoare ș.a.) trebuie confruntată cu agresivitatea electroliților și adusă la un nivel de longevitate cel puțin egal cu al ansamblului activ din procesul ciclic de conversie.

Dată fiind importanța acumulatoarelor electrice pentru toate domeniile de activitate și aportul lor în stocarea și economia de energie electrică, se impune o cercetare organizată, fără paralelisme și fără abordarea unor direcții lipsite de perspectivă.

Entalpia, energia liberă şi entropia

Formula	Starea	Entalpia $\Delta H°$	Energia liberă $\Delta G°$	Entropia $S°$
1	2	3	4	5
H	a	52,089	48,575	27,393
H^+	b	0,000	0,000	0,000
H_2	a	0,000	0,000	31,211
O_2	a	0,000	0,000	49,003
O_2	b	— 3,800	—	—
O_3	a	34,000	39,060	56,800
OH	b	—	8,530	—
OH^-	b	— 54,987	— 37,595	— 2,52
H_2O	a	— 57,798	— 54,635	45,106
H_2O	b	— 68,317	— 56,690	16,716
H_2O_2	b	— 44,840	— 27,240	22,000
HO_2	b	—	3,000	—
O_2^-	b	—	13,000	—
Cl	a	29,012	25,192	39,457
Cl^-	b	— 40,023	— 31,350	13,200
Cl_2	a	0,000	0,000	53,286
Cl_2	b	— 6,000	—	—
Cl_2	b	—	1,650	—
ClO	b	—	— 8,900	10,000
ClO_2	b	— 17,180	2,740	24,100
ClO_3^-	b	— 23,500	— 0,62	39,000
ClO_4^-	b	— 31,410	— 2,47	43,200
I	a	25,482	16,766	43,184
I^-	b	— 13,370	— 12,350	26,140
I_2	a	14,876	4,630	62,280
I_2	c	0,000	0,000	27,900
IO^-	b	— 34,000	— 8,500	—
IO_3^-	b	—	— 32,250	28,000
Sb	c	0,000	0,000	10,500
SbH_3	a	34,000	35,300	53,000
SbO_2	b	—	— 82,500	—
$HSbO_2$	b	—	— 97,500	—
Pb^{++}	c	0,000	0,000	15,510
Pb^{+4}	b	0,390	— 5,810	5,100
Pb	b	—	72,300	—
PbO (roşu)	c	— 52,400	45,250	16,200
PbO (galben)	c	— 52,070	— 45,050	16,600
$Pb(OH)_2$	c	— 123,000	— 100,600	21,000
PbO_2	c	— 66,12	— 52,34	18,3
Pb_3O_4	c	175,60	147,60	50,5
$PbCl_2$	c	— 85,85	— 75,04	32,6
PbS	c	— 22,54	— 22,15	21,8
$PbSO_4$	c	— 219,50	— 193,89	35,2
$PbSO_4 \cdot PbO$	c	— 282,50	258,9	48,7
Zn	c	0,00	0,00	9,95
Zn^{++}	b	— 36,43	— 35,184	— 25,45
ZnO	c	— 83,17	— 76,05	10,50
ZnO_2^-	b	—	— 93,03	—
$Zn(NH_3)_4^{++}$	b	—	— 73,50	—
Zn(OH)	b	—	— 78,80	—
$Zn(OH)_2$	c	— 153,50	— 132,60	19,9
$ZnCl_2$	c	— 99,40	— 88,255	25,9
$ZnSO_4$	c	— 233,88	— 208,31	29,8

(continuare)

1	2	3	4	6
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	c	−310,60	−269,90	34,9
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	c	−735,10	−611,90	92,4
$Zn(NO_3)_2$	c	−115,12	− 71,42	46,3
$ZnCO_3$	c	−194,20	−174,80	19,7
Cd	c	—	0,14	—
Cd^{++}	b	− 17,30	− 18,58	−14,6
CdO	c	− 60,86	− 53,79	13,1
$Cd(OH)_2$	c	−133,26	−112,46	22,8
$CdCl_2$	c	− 93,00	− 81,88	28,3
$CdCl_2$	b	—	− 84,30	—
$CdSO_4$	c	−221,36	−195,99	32,8
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	c	−411,82	− 349,63	57,9
$Cd(NO_3)_2^2$	c	−107,98	− 61,00	47,3
$CdCO_3$	c	−178,70	−160,20	25,2
Cu	c	0,00	0,00	7,96
Cu^+	b	12,40	12,00	− 6,30
Cu^{++}	b	15,39	15,53	−23,60
CuO	c	− 37,10	− 30,40	10,4
Cu_2O	c	− 39,84	− 34,98	24,1
$Cu(OH)_2$	c	−106,10	− 85,30	19,0
$CuCl_2$	c	− 52,30	− 42,00	26,8
$CuSO_4$	c	−184,00	−158,20	27,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	c	−544,45	−449,30	73,0
$CuCO_3$	c	−142,20	−123,80	21,0
Ag	c	0,00	0,00	10,206
Ag^+	b	25,31	18,430	17,67
Ag^{++}	b	—	64,1	—
AgO	b	—	53,9	—
AgO^-	b	—	5,49	—
Ag_2O	c	− 7,306	− 2,586	29,09
AgO	c	− 6,0	2,6	—
Ag_2O_3	c	—	20,8	—
AgCl	c	− 30,362	− 26,224	22,97
$AgNO_2$	c	− 10,605	4,744	30,62
$AgNO_3$	c	− 29,43	− 7,69	33,68
AgCN	c	34,94	39,20	20,00
Ni	c	0,0	0,0	7,20
Ni^{++}	b	− 15,3	− 11,53	—
NiO_2	c	—	− 47,5	—
Ni $OH)_2$	c	−128,6	−108,3	19,0
$Ni(OH)_3$	c	−162,10	−129,5	19,5
$NiCl_2$	c	− 75,5	65,1	25,6
NiO	c	− 58,4	− 51,7	9,22
$NiSO_4$	c	−213,0	−184,9	18,6
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	c	−644,98	—	—
$NiCO_3$	c	−158,7	−147,0	21,9
Fe	c	0,0	0,0	6,49
Fe^{++}	b	− 21,0	− 20,30	−27,1
Fe^{+++}	b	− 11,4	− 2,53	−70,1
Fe_2O_3	c	−196,5	−177,1	21,5
Fe_3O_4	c	−267,9	−242,4	35,0
$Fe(OH)_2$	c	−135,8	−115,57	19,0
$Fe(OH)_2^+$	b	—	−106,2	—
$Fe(OH)_3$	c	−197,0	−166,0	23,0
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	c	718,7	−597,0	93,4
$FeCO_3$	c	−178,0	−161,06	22,2
Mn(α)	c	0,0	0,0	7,59
Mn(γ)	c	0,37	0,33	7,72
Mn^{++}	b	− 53,3	− 54,4	−20,0

(continuare)

1	2	3	4	5
Mn^{++}	b	— 27,0	— 19,6	—
MnO	c	— 92,0	— 86,8	14,4
$HMnO^-$	b	—	—120,9	—
MnO_2	c	—124,2	—111,1	12,7
$MnO_4^=$	b	—127,9	—107,4	45,4
MnO_4^-	b	—	—120,4	—
Mn_2O_3	c	—232,1	—212,3	22,1
Mn_3O_4	c	—331,4	—306,0	35,5
$Mn(OH)_2$	c	—166,8	—146,9	21,1
$Mn(OH)_3$	c	—189,0	—179,0	22,2
$MnCO_3$	c	—212,0	—194,3	23,8
Mg	c	0,0	0,0	7,77
Mg^{++}	b	—110,41	—108,99	—28,2
MgO	c	—143,84	—136,13	— 6,4
$Mg(OH)_2$	c	—221,00	—198,27	15,09
$MgCl_2$	c	—153,40	—141,57	21,4
$MgCO_2$	c	—266,0	—246,0	15,7
Na	c	0,000	0,000	12,2
Na^-	b	— 57,279	— 62,589	14,4
NaO_2	c	— 61,9	— 46,5	9,5
N_2O	c	— 99,4	— 90,0	17,4
N_2O	b	—120,6	—102,8	16,0
NaOH	c	—101,99	— 90,1	12,5
NaOH	b	—112,236	—100,184	11,9
NaCl	c	— 98,232	— 91,785	17,3
NaCl	b	— 97,302	— 93,939	27,6
Na_2SO_4	c	—330,90	—302,78	35,73
Na_2SO_4	b	—331,46	—302,52	32,9
$NaNO_2$	c	— 85,9	— 67,8	25,3
$NaNO_3$	c	—101,54	— 87,45	27,8
$NaNO_3$	b	106,651	— 89,00	49,40
Na_2CO_3	c	—270,3	—250,4	32,5
Na_2CO_3	b	—	—251,4	—

NOTA: „a" reprezintă starea gazoasă, „b" — starea lichidă şi „c" — starea cristalină.

BIBLIOGRAFIE

1. GH. CLONDESCU, O. D. TOMUȚA. *Acumulatoare electrice — Întreținere și reparare.* Ediția a 4-a, Editura Tehnică, București, 1977.
2. W. GARTEN. *Bleiakkumulatoren.* Ediția a 10-a, VARTA Batterie A. G., Hannover, 1974.
3. H. BODE. *Lead Acid Batteries.* John Wiley and Sons. Inc. New York, 1977.
4. KARL V. KORDESCH. *Lead Acid Batteries and Electric Vehicles.* Marcel Dekker Inc. New York, 1977.
5. M. A. DASOIAN. *Surse de curent chimice.* Editura Tehnică, București, 1964.
6. E. WITTE. *Blei and Stahlakkumulatoren.* Editura Otto Kransskopf, Mainz, 1969.
7. G. W. VINAL. *Storage Batteries,* Ed. a 4-a, Editura John Wiley and Sons, New York, 1955.
8. C. DROTSCHMANN. *Bleiakkumulatoren.* Verlag Chemie, Weinheim, 1951.
9. L. CH. MANTELL. *Batteries and Energy Systems.* Editura Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1970.
10. W. HOFMANN. *Lead and Lead Aloys.* Editura Springer, New York, 1970.
11. S. UNO FALK, ALVIN J. SALKIND. *Alkaline Storage Batteries.* Editura John Wiley and Sons, New York, 1969.
12. FL. T. TĂNĂSESCU ș.a. *Conversia energiei, Tehnici neconvenționale.* Editura Tehnică, București, 1986.
13. ARTHUR FLEISCHER ș.a. *Zinc-Silver oxide Batteries.* Editura John Wiley and Sons, New York, 1971.
14. L. ONICIU. *Pila de combustie.* Editura Științifică, București, 1971.
15. L. ONICIU. *Chimie fizică, electrochimie.* Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974.
16. C. LITEANU, GH. RĂDULESCU. *Bazele membranologiei.* Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
17. GH. A. MATEESCU. *Electrochimia plumbului în soluții concentrate de acid sulfuric.* Teză de doctorat, Bucureșit, 1986.
18. B. W. BURROWS, H. R. ESPIG. *New Battery tehnologies and the potential impact in the use of energy in the telephone industry.* Journal of Power Sources, 4/1979, pag. 291—299.
19. V. BIAGETTI, J. LUER. *Cylindrical, pure lead, Lead-acid cell for float service.* Journal of Power Sources, 4/1979, pag. 309—319.
20. T. GERBER. *Essais de durée de vie concernant des accumulateurs stationnaires à électrodes tubulaires.* În Buletin technique 6/1976, pag. 190—205 și 7/1976, pag. 275—283, Berna-Elveția.
21. M. HEADERSON. *Developements in Lead-acid Batteries.* Electronics and Power, iunie 1977.
22. K. GAGEL. *Neue Tehnologien bei Starterbatterien, Betrieb und Werkstatt,* pag. 34—41, Agrartechnik international, aprilie 1980.
23. B. BRENER. *Gasdicht mit Rekombination.* În: Electrotechnik, 23 februarie, 1979.
24. B. C. TOFIELD. *Battery research diversifies to meet the future.* În: Electrical Review, 26 ianuarie 1979, pag. 29—31.
25. J. R. BIRK, K. KLUNDER, J. C. SMITH. *Superbatterie: una rassegna dei progressi in atto.* În: L'ELECTROTECNICA, nr. 7, iulie 1980, pag. 679—687.
26. S. HATTORI. *Studies on semi-sealed Lead-acid batteries.* Lead 68, pag. 155—165, Pergamon Press Ltd. 1969.
27. C. J. BUSHROD. *Tubular Lead-acid batteries in motive power service.* Lead 68, pag. 187—189, Pergamon Press, 1969.

28. E. G. TIEGEL. *Dry charged Lead-acid batteries.* Lead 68, pag. 191—198, Pergamon Press, 1969.
29. N. E. BAGSHAW. *Lead-antimony-cadmium alloys for battery grids.* Lead 68, pag. 209—219, Pergamon Press, 1969.
30. T. L. BIRD ș.a., *Construction and service testing of cells made with grids of dispersion strengthened leag.* Lead 68, pag. 221—224, Pergamon Press, 1969.
31. G. UITENBROEK. *The practical realisation of lead-acid batteries for electric vehicles.* Lead 68, pag. 249—254, Pergamon Press, 1969.
32. G. DALIBARD ș.a.. *L'accumulateur au plomb sans entretien.* RGE — tome 84, nr. 6, iunie 1975, pag. 463—472.
33. K. J. EULER. *Performance limits of primary and secondary batteris.* În Journal of Power Sources 4/1979, pag. 215—226.
34. C. VIESCOU. *Les piles spéciales et leurs aplications.* În TLE-noiembrie 1980, nr. 458, pag. 19—22.
35. U. HULLEMEINF, W. KAPPUS. *The lead-acid eloflux cell. Research tool and candidate for advanced batteries.* În: Electrochimica acta, nr. 12/1982, pag. 1677—1681.
36. D. W. H. LAMBERT. *The development of a high energy density tubular Lead-acid battery for electric vehicles.* În: Progress in Batteries and Solar Cells, vol. 5, 1984, pag. 204—207.
37. H. SCHAETZLE, D. BODEN. *Lead-acid batteries for remote fotovoltaic application.* În: Journal of Power Sources, Olanda 4/1979, pag. 291—299.
38. D. RAND. *Lead-acid traction batteries for electric rond vehicle propulsion, directions for research and developmeent.* În: Journal of Power Sources, 5/1980, pag. 173—188.
39. H. PLUST. *Alkalische batterien fur Elektrostrassenfahrzenge, technische und wirtschaftlische, Aspekte.* În: Chemie Ingenieur technic, RFG, 6/1979, pag. 583—593.
40. ASHOK K. VIJH. *Electrochemistry, power sources and energy science.* În: Journal of Power Sources 5/1980, pag. 145—172.
41. W. RANDSZUS. *Wenn Ni—Cd Akkumulatoren ruhen.* În: Elektrotehnik, ianuarie 1980 pag. 10 și 11.
42. D. WALKER, D. GILHAM. *Rechargeable nickel cadmium cells, their construction, reliability and use.* În: Electronic Engineering, USA, sept. 1979, pag. 97—110.
43. E. PUTOIS. *Fiabilité des accumulateurs nickel-cadmium étanches.* Franța, În RGE — Tome 84 nr. 6, iunie 1975, pag. 474—480.
44. K. J. EULER ș.a.. *Electronic conductivity of battery active masses — a limiting factor?* În: Journal of Power Sources 5/1980, pag. 255—262.
45. L. MARTIN. *Piles et accumulateurs: l'énergie sur mesure.* În: Industries et techniques, Franța, nr. 475, febr. 1982, pag. 47—63.
46. W. BÖHNSTEDT. *The influence of electrolyte additives on the anodic dissolation of aluminium in alcaline solutions.* În: Journal of Power Sources 5/1980, pag. 245—253.
47. C. CHAKKARAVARTHY ș.a.. *Zinc-air alkaline batteries—a review.* În: Journal of Power Sources, 6/1981, pag. 203—228.
48. E. M. L. VALERIOTE. *Weight Loss and Grid Integrity of Low Antimony and Antimony-Free Grids.* Electrochemical Science and Technology, iulie 1981, pa.g 1423—1433.
49. W. FISCHER. *Der Natrium-Schwefel-Akkumulator.* În: B. B. C. Nachrichten, 1978, Hept 5, pag. 191—199.
50. G. R. LOMAX. *Recent advances in Sodium-Sulfar technology.* Electronics and power, iunie 1977, pag. 474—478.
51. G.. R. LOMAX. *Current trends in the developements of Sodium-Sulfar Batteries.* În: Journal of Power Sources 4/1979, pag. 301—308.
52. J. K. WRIGHT. *Large-scale storrage of electrical energy.* Îm: Electronics and Power, febr. 1980, pag. 153—157.
53. L. H. TALLER, A. W. NICE. *Fluid Battery, promises economical storage.* În: Power Engineering, febr. 1981, pag. 56—58.
54. E. DEL SORBO. *The Tonolli process for the treatement of scrap Batteries.* În: Battery Council International (BCI), 1974, pag. 11—14.
55. G. H. LAURIE. *Sheet casting process for reactive battery grid alloys.* În: B C I., 1974, pag. 24—32.
56. H. NIKLES. *Maintenance-free SLI-batteries: The VARTA Sistem.* În: BCI, 1974, pag. 50—56.
57. R. L. BENNETT. *Maintenance-free batteries. Definitions, special tests and advantages.* BCI, 1974, pag. 57—63.
58. J. W. BARRICK. *Charging Systems for MF batteries.* În: BCI, 1974, pag. 77—80.
59. A. SABATINO. *Maintenance-free battery design.* În: BCI, 1974, pag. 81—93.

60. E. KING. *Industrial hygiene and environmental protection the UK battery industry aproach-non-and the future.* În: BCI, 1974, pag. 109—115.
61. W. PALLIES. *Health and safety standards in the U.S.A. legislation, regulations and practice.* În: BCI, 1974, pag. 116—118.
62. J. F. COLE. *ILZRO health study of lead workers.* În: BCI, 1974, pag. 119—125.
63. J. BITLER. *Environmental control in the U.S.A.* În: BCI, 1974, pag. 127—130.
64. W. G. KREWSON ș.a. *Waste water filtration treating system.* În: BCI, 1974, pag. 131—135.
65. J. YOUNG. *Electric road vehicles in perspective. Capabilities and potentialities.* În: BCI, 1974, pag. 136 și 137.
66. S. GROSS. *Review of Candidate batteries for electric vehicles.* În: BCI, 1974, pag. 142—164.
67. G. E. SMITH. *Developement of electric vehicles in Japan.* În: BCI, 1974, pag. 165—169.
68. S. ULVONAS. *The ELBIL bus and electric vehicles in Europae.* În: BCI, 1974, pag. 183—. 186 d.
69. M. V. REISSLAND. *Betriebsmessung des Ladungszustandes von Bleiakkumulatoren, insbezondere im Kraftfahrzeng.* În: Feinwerktechnic und Messtechnik, 88 (1980), 3, pag. 137—141.
70. G. PAPAZOV, T. ROGATCHEV, D. PAVLOV. *Influence of the lead dioxide active mass on the corrosion rate of the spines of the positive lead-acid battery plates.* În: Journal of Power Sources, Elvetia, 6, ian. 1981, pag. 15—24.
71. B. W. BURROWS, H. R. ESPIG. *New Battery technologies and their potential impact in the use of energy in the telephone industry.* În: Jorunal of Power Sources, 4/1979, pag. 291—299.
72. OTTO JACHE. *Leakprcof bonding of storage battery components.* U. S. Patent 3.963.521, 15.06.1976.
73. R. BONNATERRE. *Nickel-Cadmium cell and method for precharging negative electrode of nickel-cadmium alkaline storage celt.* În: US Patent 4.166.1886, 4.09.1979.
74. P. F. RITTERMAN. *Sealed nickel cadmium battery capable of withstanling high rate overdischarge.* U.S. Patent, 4.142.125, 27.02.1979.
75. G. K. MUSSLER. *Restoration of nickel-cadmium batteries.* U.S. Patent, 4.229.508, 21.10.1981.
76. P. F. RITTERMAN ș.a.. *Sealed nickel-cadmium battery with selfregulating precharge adjustement capability.* U.S. Patent 4.275.127, 23.06.1981.
77. R. LUYBEN. *Akkumulator mit in einem Kunststoffgefass angeordneten Elektroden.* R.F.G. Patent 25 54 326, 3.12.1975.
78. C. J. MENARD. *Electrode configuration for alkaline battery systems.* U.S. Patent 4.154.908, 15.05.1979.
79. M. J. HAMMOND, P. H. SCHULTZ. *Zinc halogen battery electrolite compositions with bismuth additive.* U. S. Patent 4.307.159, 22.12.1981.
80. G. L. HEAVIKSEN. *Zinc halogen battery electrolyte composition with lead additive.* U.S. Patent 4.306.003, 15.12.1981.
81. J. KOSUGA. *Electric storage cell or battery.* U.S. Patent 4.301.219, 17.11.1981.
82. Y. KLEIN ș.a.. *Séparateur pour pile secondaire.* Patent francez 2.412.173 din 13.12.1978.
83. B. P. VARMA. *Method for battery plate.* U.S. Patent 4.295.940, 20.10.1981.
84. J. L. STEWART. *Open and short circuit test method.* U.S. Patent, 4.282.292, 4.08.1981.
85. V. Z. BARSUKOV ș.a.. *Sealed lead-acid storage battery.* U.S. Patent 4.277.546, 7.07.1981.
86. R. H. PARK ș.a.. *Bipolar storage battery of extended surface electrode type.* U.S. Patent 4.267.243, 12.05.1981.
87. T. W. HIGGINS ș.a.. *Battery separators and method for producing the same.* U.S. Patent, 3.018.316, 23.01.1986.
88. VARTA R.F.G. *Acumulateur au plomb à plusieurs éléments et procédé servant à sa fabrication.* Brevet francez 2 408 919, 6.07.1978.
89. W. B. BURKETT ș.a. *Formation of battery plates.* U.S. Patent 3.929.505 din 30.12.1975.
90. N. EBATO. *Structure de plaque positive de batterie à construction fermée et méthode de fabrication de celle-ci.* Patent francez 2 460 548, 26.06.1980.
91. R. ACTON. *High-frequency charging.* Oldham Batteries, 1983, pag. 41—45.
92. J. R. PIERSON, R. T. JOHNSON. *The impact of grid composition on the performance attributes of Lead-acid batteries.* International Power Sources Symposium (IPSS), 1986, Brighton.
93. A. KITA ș.a. *Positive grid corrosion in maintenance-free lead-acid batteries during storage.* IPSS, 1986, Brighton.
94. J. A. HAYMAN. *Transport and wetting phenomena in recombination separator systems.* IPSS, 1986, Brighton.

95. P. HORVATH. *Wetted filing technology of tubular plates for lead-acid batteries.* IPSS, 1986, Brighton.
96. R. J. HILL ş.a. *Comparative performance of commercial lead-acid batteries under simulated electro-vehicle service.* IPSS, 1986, Brighton.
97. B. K. MAHATO, K. R. BULLOCK. *Large geled-electrolyte lead-acid batteries for deep-discharge application.* IPSS, 1986, Brighton.
98. D. PAVLOV. *Mechanism of the dicharge processes on the positive plate of lead-acid batteries.* IPSS, 1986, Brighton.
99. B. BUGUET, D. DONIAT. *The developement of very thin nickel and cadmium electrodes.* IPSS, 1986, Brighton.
100. D. W. SCHIELD, N. KUMAR. *Evaluation of additives for a secondary zinc electrode.* IPSS, 1986, Brighton.
101. G. BERGER, F. HASCHKA. *Study on the activation of iron electrodes by sulphide in alkalin media.* IPSS, 1986, Brighton.
102. W. E. CASSON. *Lead/lead dioxide reserve batteries.* IPSS, 1986, Brighton.
103. W. A. PARKHURST ş.a. *Stability enhancement in silver electrodes.* IPSS, 1986, Brighton.
104. J. B. FARMER, J. A. KYDD. *Haloborate glass ceramics-novel sodium ion conductors.* IPSS, 1986, Brighton.
105. P. J. BINDIN. *Advanced sodium-sulphur cell and battery design.* IPSS, 1986, Brighton.
106. P. MARGRAIN. *Le véhicule électrique „Muse".* Electric Vehicle Council (EVC), Philadelphia, octombrie, 1978.
107. F. C. SCHWARTZ, J. B. CLAASSENS: *A city bus for continuous operation.* EVC, Philadelphia, 1978.
108. D. K. MINER ş.a. *The copper electric runabout.* EVC, Philadelphia, 1978.
109. P. MENGA. *Near-term performance of electric city vans.* EVC, Philadelphia, 1978.
110. M. G. PEARSON. *Silent karrier — a production line electric vehicle.* Philadelphia, 1978.
111. M. JACQUIER. *The different possibilities of application of Cd/Ni batteries for traction of road electric vehicles.* EVC, Philadelphia, 1978.
112. P. A. NELSON ş.a. *Litium-Iron sulfide batteries for electric vehicles.* EVC, Philadelphia, 1978.
113. K. MURATA, S. HATTORI. *Advantageous features of microporous thin embossed waffle shape separator.* Battery Conncil International, 27.04.1977.
114. E. KALLUP. *Metallkunde von Bleilegierungen für wartungsfreie Batterien.* VARTA-spezial report 1/1983.
115. * * * *Spirited growth predicted for conductive plastics.* Advanced Battery Technology (ABT), noimebrie 1984, pag. 5.
116. * * * *Zinc-cloride battery at best facility,*
— *Hibrid vechicle to work at 1984 olimpics,*
— *Report of june nicad meeting in New York City.* Advanced Battery Tehnology, august 1984, pag. 4 şi 5.
117. * * * *Zinc-air cell doubles output.* Industrial Research, octombrie 1977, pag. 31—33.
118. *Supporting Studies and Research* (Advanced batteries program 1978—1979).
— *Basic developement of nickel/zinc batteries.* Lockheed Palo Alto Research Laboratory, U.S.A., CA 94304.
— *Research on alkaline zinc secondary electrodes with emphasis on life improvement.* Linfield Research Institute, U.S.A., OR 97128.
— *Energy storage systems for automobile propulsion.* University of California, Livermore, U.S.A. CA 94550.
— *Performance Characterisation of solid state storage battery system.* P. R. Mallory, Tarrytown, U.S.A., NY 10591.
— *Low temperature alkali metal-sulfur batteries.* EIC Corporation, Newton-U.S.A., MA 02158.
— *Analysis of the effect of energy storage power systems on national transportation.* Argonne National Lab., U.S.A., IL 60440.
— *New battery materials.* Stanford University, U.S.A., UT 84108.
— *Fabrication and characterisation of nasicon ceramic electrolytes.* Ceramatec Inc., Salt Lake City, U.S.A., UT 84108.
110. *Zinc-halogen batteries (Advanced Batteries Program 1978—1979):*
— *Zinc-chloride battery developement project.* Energy Developement Associates, U.S.A., MI 48071.
— *Developement of zinc-bromine batteries for utility energy storage.* Gould Laboratories, U.S.A., I1 60008.
120. *Redox batteries (ABP, 1978—1979):*
— *Redox flow cell developement and demonstration project.* Lewis Research Center, Cleve-

land, U.S.A., OH 44135.
— *Rechargeable alkaline zinc/ferro-ferricyanide hibrid redox battery.* Lockheed Palo Alto Research Lab., U.S.A., CA 94304.
— *Synthesis and characterisation of improved ion selective semipermeable anion exchange membranes.* Ionics Inc., Watertown, U.S.A., MA 02172.
— *Advanced Screening of redox electrocatalysts and electrolyte modifications.* Giner Inc. Waltham, U.S.A., MA 02154.
121. *Solar applications (1978—1979):*
— *Application of batteries for solar energy storage.* Argonne National Laboratory, IL, 60439.
— *An assessment of battery systems suitable for use in photovoltaic systems.* Hittman Associates Inc., Columbia, U.S.A., MD 21045.
— *Batteries for specific solar applications.* Sandia Laboratories, Albuquerque, U.S.A., NM 87185.
122. *Near-term battery programs: Nickel-Zinc batteries:*
— *Research, developement and demonstration of a nickel-zinc battery for electric vehicle propulsion.* Energy Research Corp., Danbury, U.S.A., CT 06810.
— Idem, ESB Technology Company, Yardley, U.S.A., PA 19067.
— Idem, Gould Inc., Rolling Meadows, U.S.A., Il 6008.
— Idem, Yardney Electric Division, Pawcatuck, U.S.A., CT 02891.
— *High cycle life, high rate nickel-zinc batteries.* Power Sources Division, U.S. Army, Fort Monmouth, U.S.A., NJ 07703.
— *Separator for alkaline batteries.* Naval S. W. Center., Silver Spring, U.S.A., MD 20910.
123. VARTA. *Accumulateurs au plomb sans entretien.* Prospectus 41300 fr.
— Idem. *Energy from Sun and Wind.* Prospectus 70325 e.
124. VARTA. *Gasdichte Nickel/cadmium — Akkumulatoren, Aktuelle informationen.* iulie 1975.
125. VARTA. *Gasdichte Nickel-Cadmium Akkumulatoren.* Prospekt 40310.
126. YUASA BATTERY CO, LTD. *Rechargeable miniature silver-zinc battery.* Okura and Co. Ltd, Japonia.
127. K. A. W. ACCUMULATOR. *Nickel-Cadmium Akkumulatoren,* 728 3T 4.73, Gottfried Hagen AG Köln, R.F.G.
128. NIFE-JUNGNER. *NIFE bloc battery-Technical data.* Oskarshama, Suedia.
129. SONNENSCHEIN. *Dryfit-system wartungsfrei. Allgemeine technische Daten.* R.F.G.
130. SONNENSCHEIN. *Batteries and systems for dependable power supplies.* Prospectus Nr. 8001 e.
— Idem. *Hobby-Batterien.* Prospekt nr. 5002.
— Idem. *Power-bloc.* Prospekt nr. 1071.
— Idem, *Batterien und systeme fur gesicherte Stromversorgung* Prospekt nr. 9021.
— Idem, *OPzS-Zellen,* Prospekt nr. 1012 c.
130. BÄREN-BATTERIE. *Bären Polystart-und-Industriebatterifen.* Symposium, 2980, pag. 224.
— Idem. *Neue JUNGFER Separatoren und deren Harstellung,* Symposium, 2980, pag. 223.
132. C and D BATTERIES DIVISION. *Installation and operating instructions for stationary batteries,* Eltra Corp., 1976, 5 M/1077.
— Idem. *Lead Calcium Batteries, for telephone, microwave, supervisory control, telemetering, data processing and fire alarm.* 5 M/277.
— Idem. *Lead Calcium batteries for switchgear, control, uninterrupted power supply, other stand-by applications.* 10 M/477.
133. DETA. *Batterian für Flurförderzeuge.* 4080. 3 I. 81, RFG.
— Idem. *Sicherheits-Beleuchtungs-Aulagen.* 4046.III.78.
— Idem. *Modul batterie, Energie der Zukunft.* 4052 4.IV.78.
— Idem. *Die Energiereserve für den Notfall.* 4104 3.XII.80.
— Idem. *Hochleistungs Röhrchenplatten Blocbatterien.* 4047 3.II.78.
134. STAS 443-69. *Acumulatoare acide cu plumb pentru telecomunicații și laboratoare.*
135. STAS 444/1-6. *Baterii de acumulatoare cu plumb pentru pornire. Condiții tehnice generale de calitate* (1—79); *Baterii de 6 V. Caracteristici electrice și dimensiuni.* (2—74); *Baterii de 12 V. Caracteristici electrice și dimensiuni* (3—74); *Dopuri pentru acumulatoare. Tipuri și dimensiuni.* (4—74); *Baterii tip 12—150. Dimensiuni și caracteristici electrice.* (5—74); *Baterii de tipul 12—48. Dimensiuni și caracteristici electrice.* (6—75)
136. STAS 445/1-2-75. *Acumulatoare acide cu plumb cu plăci pozitive de mare suprafață.*
137. STAS 446/1-2-84. *Acumulatoare cu plumb pentru tracțiune și iluminat.*
138. STAS 12191-84. *Acumulatoare staționare de tip acid cu plăci tubulare. Condiții tehnice generale de calitate* (M-SR 3/86).
139. STAS 3731-80. *Piese de ebonită pentru baterii de acumulatoare cu plăci de plumb.*

Lei 37